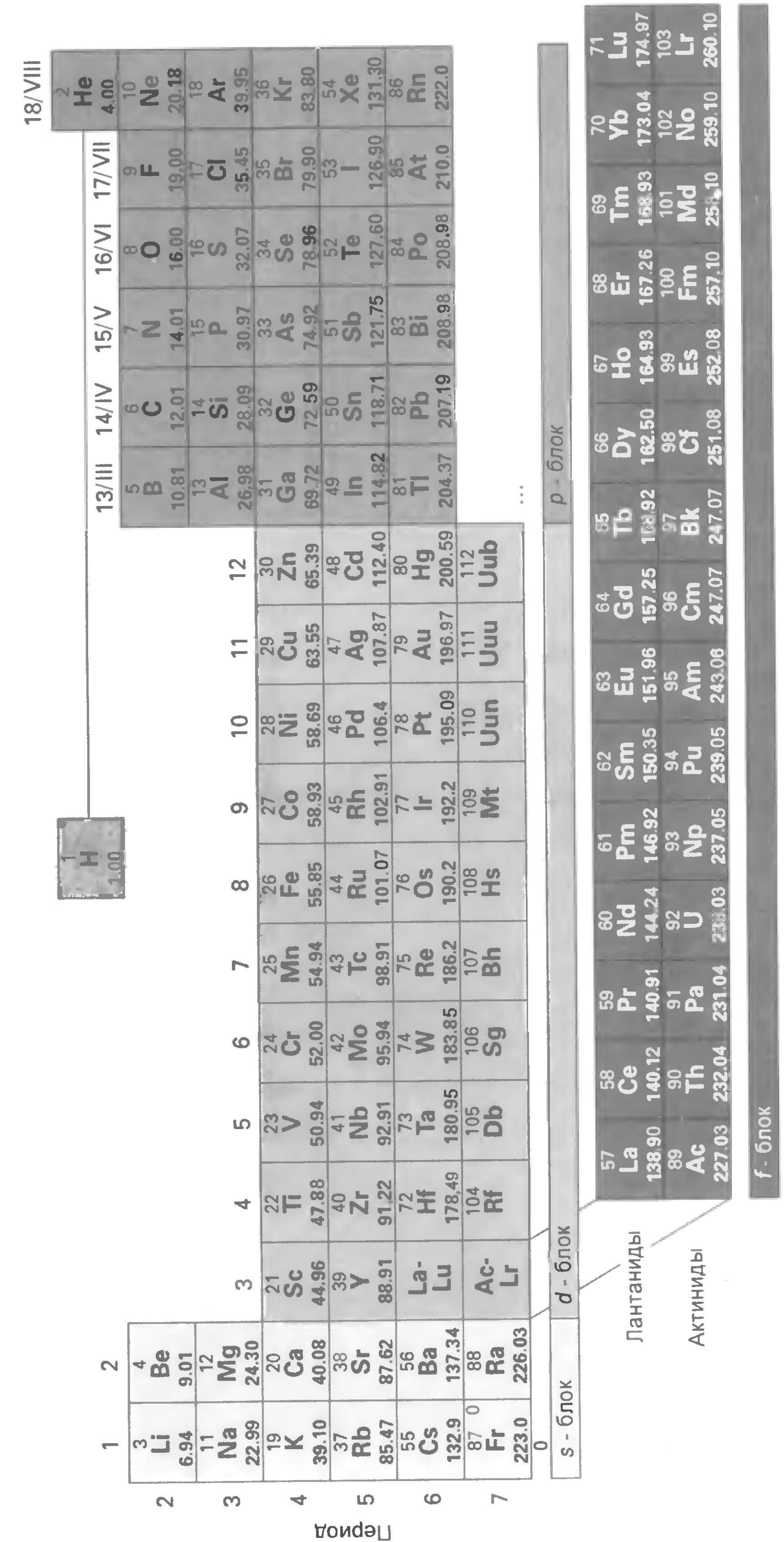
Элемент	Символ	Атомный номер	Атомная масса, г/моль
Азот	N	7	14,01
Актиний	Ac	89	227,03
Алюминий	Al	13	26,98
Америций	Am	95	243,06
Аргон	Ar	18	39,95
Астат	At	85	210
Барий	Ba	56	137,34
Бериллий	Be	4	9,01
Берклий	Bk	97	247,07
Бор	B	5	10,81
Борий	Bh	107	
Бром	Br	35	79,90
Ванадий	V	23	50,94
Висмут	Bi	83	208,98
Водород	H	1	1,008
Вольфрам	W	74	183,85
Гадолиний	Gd	64	157,25
Галлий	Ga	31	69,72
Гафний	Hf	72	178,49
Гелий	He	2	4,00
Германий	Ge	32	72,59
Гольмий	Ho	67	164,93
Диспрозий	Dy	66	162,50
Дубний	Db	105	
Европий	Eu	63	151,96
Железо	Fe	26	55,85
Золото	Au	79	196,97
Индий	In	49	114,82
Иод	I	53	126,90
Иридий	Ir	77	192,2
Иттербий	Yb	70	173,04
Иттрий	Y	39	88,91
Кадмий	Cd	48	112,40
Калий	K	19	39,10
Калифорний	Cf	98	251,08
Кальций	Ca	20	40,08
Кислород	O	8	16,00
Кобальт	Co	27	58,93
Кремний	Si	14	28,09
Криптон	Kr	36	83,80
Ксенон	Xe	54	131,30
Кюрий	Cm	96	247,07
Лантан	La	57	138,90
Литий	Li	3	6,94
Лоуренсий	Lr	103	260,10
Лютеций	Lu	71	174,97
Магний	Mg	12	24,30
Марганец	Mn	25	54,94
Медь	Cu	29	63,55
Мейтнерий	Mt	109	
Менделевий	Md	101	258,10
Молибден	Mo	42	95,94
Мышьяк	As	33	74,92
Натрий	Na	11	22,99
Неодим	Nd	60	144,24
Неон	Ne	10	20,18
Нептуний	Np	93	237,05
Никель	Ni	28	58,69
Ниобий	Nb	41	92,91
Нобелий	No	102	259,10
Олово	Sn	50	118,71
Осмий	Os	76	190,2
Палладий	Pd	46	106,4
Платина	Pt	78	195,09
Плутоний	Pu	94	239,05
Полоний	Po	84	208,98
Празеодим	Pr	59	140,91
Прометий	Pm	61	146,92
Протактиний	Pa	91	231,04
Радий	Ra	88	226,03
Радон	Rn	86	222
Резерфордий	Rf	104	
Рений	Re	75	186,2
Родий	Rh	45	102,91
Ртуть	Hg	80	200,59
Рубидий	Rb	37	85,47
Рутений	Ru	44	101,07
Самарий	Sm	62	150,35
Свинец	Pb	82	207,19
Селен	Se	34	78,96
Сера	S	16	32,07
Серебро	Ag	47	107,87
Сиборгий	Sg	106	
Скандий	Sc	21	44,96
Стронций	Sr	38	87,62
Сурьма	Sb	51	121,75
Таллий	Tl	81	204,37
Тантал	Ta	73	180,95
Теллур	Te	52	127,60
Тербий	Tb	65	158,92
Технеций	Tc	43	98,91
Титан	Ti	22	47,88
Торий	Th	90	232,04
Тулий	Tm	69	168,93
Углерод	C	6	12,01
Уран	U	92	238,03
Фермий	Fm	100	257,10
Фосфор	P	15	30,97
Франций	Fr	87	223
Фтор	F	9	19,00
Хассий	Hs	108	
Хлор	Cl	17	35,45
Хром	Cr	24	52,00
Цезий	Cs	55	132,90
Церий	Ce	58	140,12
Цинк	Zn	30	65,39
Цирконий	Zr	40	91,22
Эйнштейний	Es	99	252,08
Эрбий	Er	68	167,26

Периодическая система элементов Д.И.Менделеева



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Inorganic Chemistry

Third edition

D. F. Shriver
Morrison Professor of Chemistry
Northwestern University, Evanston, Illinois

P. W. Atkins
Professor of Chemistry, University of Oxford
and Fellow of Lincoln College

OXFORD
UNIVERSITY PRESS

ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

Д. Шрайвер, П. Эткинс

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В двух томах

2

Перевод с английского
канд. хим. наук *А. И. Жирова,*
канд. хим. наук *Д. О. Чаркина,*
канд. хим. наук *М. Г. Розовой,*
канд. хим. наук *С. Я. Истомина,*
канд. хим. наук *М. Е. Тамм*

под редакцией
д-ра хим. наук, профессора *В. П. Зломанова*

Москва «Мир» 2004

УДК 546
ББК 24.1я73
Ш85

Шрайвер Д., Эткинс П.

Ш85 Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 2/Пер. с англ. А. И. Жирова, Д. О. Чаркина, М. Г. Розовой, С. Я. Истомина, М. Е. Тамм. — М.: Мир, 2004. — 486 с., ил. — (Лучший зарубежный учебник)

ISBN 5-03-003629-6

Современное фундаментальное учебное издание по неорганической химии, написанное известными учеными из США и Великобритании, занимающимися преподавательской деятельностью. Подробно рассматриваются теоретические концепции, лежащие в основе неорганической химии, в том числе квантовомеханический подход к описанию строения атомов и молекул, различные модели химической связи, теория кислот и оснований, окислительно-восстановительные процессы. На базе этих теоретических представлений излагается систематическая химия элементов. Особое внимание уделяется самым «горячим» проблемам современной неорганической химии, в том числе механизмам реакций комплексных соединений, каталитическим реакциям, химии твердого тела, бионеорганической химии. Книга прекрасно иллюстрирована, содержит обширный справочный материал, библиографию и снабжена большим числом задач разной степени сложности (ряд задач сопровождается подробными решениями).

В русском издании книга выходит в двух томах. Том 2 включает главы 13—19, приложения, ответы и указатели.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических вузов.

УДК 546
ББК 24.1я73

Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 01-03-46014

Издание выпущено в свет при поддержке химического факультета
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Редакция литературы по химии

© D. F. Shriver and P. W. Atkins 1999.
Inorganic Chemistry Third Edition was originally published in English in 1999.
This translation is published by arrangement with Oxford University Press
© перевод на русский язык, оформление, «Мир», 2004

ISBN 5-03-003629-6 (русск.)
ISBN 5-03-003709-8
ISBN 0-19-850331-8 (англ.)

Часть III

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главы заключительной части книги посвящены современным проблемам неорганической химии. Две первые главы (по спектроскопии и механизмам реакций) развивают темы, которые были рассмотрены ранее, и представляют новый материал о современных методах изучения структуры веществ и механизмов реакций. Остальные пять глав (металлоорганические соединения элементов главных групп и *d*-блока, катализ, химия твердого тела и бионеорганическая химия) относятся к областям химии, которые в настоящее время интенсивно развиваются в лабораториях всего мира. Эти исследования часто объединяют талантливых ученых, работающих в области неорганической химии, физики конденсированных сред, биологии и инженерии. Глава 17 (катализ) естественным образом вытекает из двух предшествующих глав (металлоорганические соединения), потому что показывает, как разные классы металлоорганических соединений могут быть использованы в катализе. В главе 18 продолжается обсуждение химии твердого тела, начатое в главе 2, рассматриваются новые структурные типы, нестехиометрические соединения и роль дефектов. Глава 19, последняя глава этой книги, посвящена проблемам на стыке неорганической химии и биологии, основное внимание уделено роли ионов металлов и их комплексов в таких жизненно важных биологических процессах, как перенос и накопление кислорода и передача электронов.

13 ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель данной главы — объяснить происхождение электронных спектров координационных соединений и показать их корреляции с химической связью. Поскольку атомы и комплексы очень компактны, взаимное отталкивание их электронов сильно влияет на энергию электронных переходов. Роль электрон-электронного отталкивания была впервые выявлена при исследовании атомов и ионов в газовой фазе. Бóльшая часть этой информации может быть использована и при анализе спектров комплексов металлов. Главное отличие между атомами и ионами металла в газовой фазе и атомами металла в комплексах состоит в изменении симметрии и, следовательно, изменении вырождения энергетических уровней. Данная глава продолжает тему, начатую в гл. 7, и описывает применение метода молекулярных орбиталей к системам более низкой симметрии. В частности, рассматривается построение молекулярных орбиталей комплекса из молекулярных орбиталей отдельных фрагментов.

На рис. 13.1 представлен электронный спектр поглощения d^3-комплекса $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ в водном растворе. Полоса, соответствующая минимальной энергии (максимальной длине волны), имеет малую интенсивность, в дальнейшем будет показано, что это пример перехода, «запрещенного по спину». Следующие две полосы со средней интенсивностью соответствуют «разрешенным по спину» переходам $(t_{2g}^2e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3)$[1)] между t_{2g}- и e_g-орбиталями комплекса, образованными в основном d-орбиталями металла. Третья особенность спектра — интенсивная полоса в области коротких длин волн, помеченная как ПЗ (перенос заряда), от которой на рисунке виден только низкочастотный край.

Естественно, возникает вопрос: почему две полосы поглощения могут быть отнесены к единственному переходу $t_{2g}^2e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$? Такое расщепление единственного перехода на две полосы — это результат электрон-электронного отталкивания, которое рассматривается в данной главе. Последняя полоса, помеченная ПЗ, имеет принципиально другую природу, чем три предыдущие. Далее будет показано, что это пример перехода, когда электрон перемещается от лиганда на центральный атом металла.

1) Здесь и далее использованы общепринятые обозначения спектроскопических переходов где низшее по энергии состояние указано справа от стрелки, а высшее — слева.

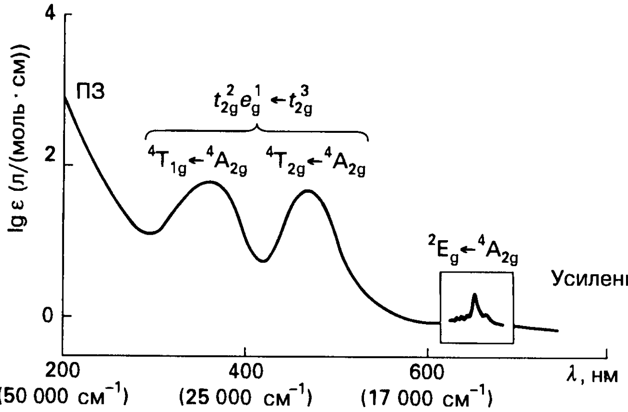


Рис. 13.1. Спектр d^3-комплекса $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, иллюстрирующий вопросы, обсуждаемые в данной главе; обозначения переходов объяснены в тексте.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ АТОМОВ

В первой части книги при описании атомов и молекул указывалась их электронная конфигурация, т. е. число электронов на каждой орбитали (например $1s^22s^1$ для Li). Однако электронная конфигурация не полностью описывает распределение электронов в атоме. Например, при электронной конфигурации $2p^2$ два электрона могут занимать орбитали с различной ориентацией орбитального углового момента (т. е. с различными значениями m_l, которые могут составлять $+1$, 0 и -1 при $l = 1$). Кроме того, обозначение $2p^2$ ничего не говорит об ориентации спинов электронов $(m_s = +\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2})$. Таким образом, атом с определенными значениями полного орбитального и полного спинового угловых моментов может находиться в различных состояниях, каждое из которых соответствует заселенности орбиталей с различными значениями m_l электронами с различными значениями m_s. Разные способы заполнения электронами орбиталей с определенной конфигурацией называют **микросостояниями** конфигурации. Например, одно из микросостояний $2p^2$-конфигурации является $(1^+, 1^-)$; эта запись означает, что оба электрона занимают орбитали с $m_l = +1$, но обладают противоположными спинами: верхний индекс + указывает на $m_s = +\frac{1}{2}$, а − указывает на $m_s = -\frac{1}{2}$. Другое микросостояние для данной конфигурации — $(-1^+, 0^+)$. В этом случае оба электрона имеют $m_s = +\frac{1}{2}$, но один занимает $2p$-орбиталь с $m_l = -1$, а другой — с $m_l = 0$.

13.1. Спектроскопические термы

Микросостояния для данной конфигурации обладают одинаковой энергией, только если межэлектронное взаимодействие мало. Однако атомы и большинство молекул достаточно компактны, поэтому межэлектронное отталкивание велико и его нельзя не учитывать. В результате микросостояния, которым соответствуют различные пространственные распределения электронов, обладают

разной энергией. Если объединить в группы микросостояния, которые имеют одинаковую энергию с учетом электронного отталкивания, то получатся спектроскопически различимые уровни энергий, называемые **термами.**

Для легких атомов и $3d$- и $4f$(лантаниды)-элементов наиболее важным свойством, определяющим энергию микросостояния, является относительная ориентация спинов электронов[1]. Следующей по важности оказывается относительная ориентация орбитального углового момента электронов. Следовательно, термы легких атсмов можно определить и расположить в порядке изменения энергии, классифицируя микросостояния по величине их полного спинового квантового числа S (которое определяется относительной ориентацией индивидуальных спинов) и затем по величине квантового числа полного орбитального углового момента L (которое определяется относительными ориентациями индивидуальных орбитальных угловых моментов электронов). Для тяжелых атомов $4d$-, $5d$- и $5f$-элементов относительная ориентация орбитального момента или спинового момента менее важна. В этих атомах спиновый и орбитальный угловой моменты электрона сильно связаны между собой магнитным взаимодействием, называемым **спин-орбитальным взаимодействием**. Таким образом, для определения энергии наиболее важна относительная ориентация спинового и орбитального углового момента каждого электрона. Термы тяжелых атомов идентифицируют на основе значений квантового числа полного углового момента j для электрона в каждом микросостоянии.

Процесс объединения угловых моментов электронов суммированием сначала спинов, затем орбитальных моментов и, наконец, суммированием двух полученных результатов называют **взаимодействием Рассела— Саундерса**. Эту схему взаимодействия используют для определения термов легких атомов. Схема взаимодействий, более применимая для тяжелых атомов, называется ***jj*-взаимодействие**.

Для использования схемы Рассела— Саундерса необходимо знать, какие значения L и S могут реализовываться в атоме. Допустим, имеется два электрона с квантовыми числами l_1, s_1 и l_2, s_2. Тогда, в соответствии с **рядом Клебша— Гордана**, L и S могут иметь значения

$$\begin{aligned} L &= l_1 + l_2,\ l_1 + l_2 - 1, \ldots, |l_1 - l_2| \\ S &= s_1 + s_2,\ s_1 + s_2 - 1, \ldots, |s_1 - s_2| \end{aligned} \quad (1)$$

(Модули возникают потому, что ни L, ни S не могут быть отрицательными.) Например, атом с конфигурацией d^2 может иметь следующие значения L:

$$L = 2 + 2,\ 2 + 2 - 1, \ldots, |2 - 2| = 4,\ 3,\ 2,\ 1,\ 0$$

Полный спин может иметь значения:

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2},\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1, \ldots, \left|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right| = 1,\ 0$$

Для определения значений L и S атомов с тремя электронами необходимо продолжить этот процесс, комбинируя l_3 с уже полученными значениями L, аналогичным образом поступить и с s_3.

[1] Этот вопрос обсуждается снова в разд. 13.7.

Когда значения L и S уже определены, можно записать разрешенные значения квантовых чисел M_L и M_S,

$$M_L = L,\ L - 1, \ldots, -L \qquad M_S = S,\ S - 1, \ldots, -S$$

Эти квантовые числа задают ориентацию углового момента относительно выбранной оси: $(2L + 1)$ значений M_L для данного значения L и $(2S + 1)$ значения M_S для данного значения S. Реальные значения M_L и M_S для данного микросостояния можно легко найти сложением значений m_l или m_s для индивидуальных электронов. Так, если один электрон имеет квантовое число m_{l1}, а другой — m_{l2}, то

$$M_L = m_{l1} + m_{l2}$$

Аналогично находят общий спин:

$$M_S = m_{s1} + m_{s2}$$

Таким образом, микросостояние $(0^+, -1^-)$ имеет $M_L = -1$ и $M_S = 0$ и может вносить свой вклад в терм, для которого применимы эти два квантовых числа.

По аналогии с обозначениями s, p, d, ... для орбиталей с $l = 0, 1, 2, \ldots$ полный орбитальный угловой момент атомного терма обозначается соответствующими прописными буквами:

$L =$	0	1	2	3	4	...
	S	P	D	F	G	далее по алфавиту (пропуская J)

Полный спин обычно обозначают величиной $2S + 1$, называемой **мультиплетностью** терма:

$S =$	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	...
$2S + 1 =$	1	2	3	4	5	...

Мультиплетность записывают в виде левого верхнего индекса буквы, обозначающей величину L, в целом запись называется **символом терма**. Так, например, символ терма ^{3}P обозначает терм (набор вырожденных состояний) с $L = 1$ и $S = 1$, называемый «триплетным» термом.

> Термы атомов обозначаются символами, в которых значение L указывается одной из букв S, P, D, ..., а величина $2S + 1$ — верхним левым индексом.

Пример 13.1. ***Определение символов термов.***

Приведите символы термов для атомов с конфигурацией: а) s^1; б) p^1; в) s^1p^1.

Ответ. а) Для единственного s-электрона $l = 0$ и $s = \frac{1}{2}$. Поскольку имеется только один электрон, $L = 0$ (терм S), $S = \frac{1}{2}$ и $2S + 1 = 2$ (дублет). Символ терма ^{2}S. б) Для единственного p-электрона $l = 1$, $L = 1$ и терм ^{2}P. (Эти термы проявляются в спектрах щелочных металлов, например Na.) в) С одним s- и одним p-электроном $L = 0 + 1 = 1$, т. е. терм P. Электроны могут быть спарены ($S = 0$) или иметь параллельные спины ($S = 1$). Следовательно, возможны термы ^{1}P и ^{3}P.

Вопрос 13.1. Какие термы возможны для электронной конфигурации p^1d^1?

13.2. Термы d^2-конфигурации

Принцип Паули ограничивает микросостояния, которые возможны для данной конфигурации, и, следовательно, определяет возможные термы. Например, два электрона не могут одновременно иметь один и тот же спин и быть на d-орбитали с $m_l = +2$. Поэтому микросостояние $(2^+, 2^+)$ является запрещенным так же, как и значения L и S, в которые может вносить вклад это микросостояние. На примере d^2-конфигурации будет показано, как можно определить, какие термы являются разрешенными, полученный результат будет полезен при обсуждении комплексов, которые рассматриваются далее в этой главе. Примером частицы с d^2-конфигурацией является ион Ti^{2+}.

а) Классификация микросостояний

В табл. 13.1 перечислены все микросостояния для d^2-конфигурации, разрешенные принципом Паули. Следует отметить, что максимальное значение M_L для d^2-конфигурации составляет +4. Это значение должно принадлежать терму с $L = 4$ (терм G). Табл. 13.1 показывает, что единственное значение M_S для этого терма равно нулю ($M_S = 0$). Таким образом, терм G должен быть синглетом. Более того, поскольку для $L = 4$ существует 9 значений M_L, одно микросостояние из каждого набора в колонке ниже $(2^+, 2^-)$ должно принадлежать этому терму[1]. Таким образом, можно вычеркнуть по одному микросостоянию из каждого набора в центральной колонке табл. 13.1, в результате остается 36 микросостояний, которые нужно классифицировать.

Таблица 13.1. Микросостояния d^2-конфигурации

	M_S		
M_L	−1	0	+1
+4		$(2^+,2^-)$	
+3	$(2^-,1^-)$	$(2^+,1^-)(2^-,1^+)$	$(2^+,1^+)$
+2	$(2^-,0^-)$	$(2^+,0^-)(2^-,0^+)$ $(1^+,1^-)$	$(2^+,0^+)$
+1	$(2^-,-1^-)(1^-,0^-)$	$(2^+,-1^-)(2^-,-1^+)$ $(1^+,0^-)(1^-,0^+)$	$(2^+,-1^+)(1^+,0^+)$
0	$(1^-,-1^-)(2^-,-2^-)$	$(1^+,-1^-)(1^-,-1^+)$ $(2^+,-2^-)(2^-,-2^+)$ $(0^+,0^-)$	$(1^+,-1^+)(2^+,-2^+)$
−1 до −4[a]			

[a] Нижняя половина таблицы является отражением верхней половины.

[1] В действительности, маловероятно, что одно из микросостояний само по себе соответствует одному из этих уровней: обычно уровень — это линейная комбинация микросостояний. Тем не менее, поскольку из N микросостояний может быть образовано N линейных комбинаций, когда мы вычеркиваем одно микросостояние, то учитываем одну линейную комбинацию. Таким образом общий результат может быть корректным, даже если некоторые детали были неточными.

Таблица 13.1а. Распределение микросостояний d^2-конфигурации по термам

Терм	*Число состояний*
^{1}G	$9 \cdot 1 = 9$
^{3}F	$7 \cdot 3 = 21$
^{1}D	$5 \cdot 1 = 5$
^{3}P	$3 \cdot 3 = 9$
^{1}S	$1 \cdot 1 = 1$
	Всего: 45

Следующее наибольшее значение $M_L = +3$ возникает при $L = 3$ и, следовательно, относится к терму F. Этот ряд содержит одно микросостояние в каждой колонке (т. е. каждый набор содержит одну комбинацию для $M_S = +1$, 0 и −1), что соответствует триплетному терму. Значит, микросостояния относятся к терму ^{3}F. То же самое справедливо для одного микросостояния в каждом ряду ниже до $M_L = -3$, в итоге получается $3 \cdot 7 = 21$ микросостояние. Если их вычеркнуть, то останется 15, которые нужно классифицировать.

В ряду с $M_L = +2$ ($L = 2$) в колонке $M_S = 0$ ($S = 0$) есть еще одно неидентифицированное микросостояние, которое должно относиться к терму ^{1}D. Этому терму соответствуют пять значений M_L, т. е. по одному состоянию в каждом наборе в колонке $M_S = 0$ до $M_L = -2$. Остается 10 неидентифицированных состояний. Поскольку среди них есть одно с $M_L = +1$ и $M_S = +1$, то девять из этих микросостояний должны принадлежать терму ^{3}P. Тогда остается только одно микросостояние в центральном наборе таблицы с $M_L = 0$ и $M_S = 0$. Это микросостояние (или, в действительности, линейная комбинация всех микросостояний набора; см. сноску на с. 10) может быть только состоянием терма ^{1}S (для которого $L = 0$ и $S = 0$).

Теперь можно сделать вывод, что термы для d^2-конфигурации включают ^{1}G, ^{3}F, ^{1}D, ^{3}P и ^{1}S. Они содержат все 45 возможных состояний (табл. 13.1а).

> Разрешенные термы некоторой конфигурации могут быть определены по значениям L и S, в которые могут вносить вклад микросостояния атома. Для d^2-конфигурации 45 микросостояний распределяются по пяти термам, два из которых относятся к триплетам и три — к синглетам.

б) Энергии термов

Когда известны значения L и S для данной конфигурации, низший по энергии терм можно определить, используя **правила Хунда**. Первое из этих эмпирических правил было приведено в разд. 1.7. Там оно сформулировано следующим образом: «Низшая по энергии конфигурация та, где спины электронов параллельны». Поскольку максимальное значение S соответствует параллельным спинам электронов, правило можно сформулировать так:

1. Для данной конфигурации терм с наибольшей мультиплетностью располагается ниже всех по энергии.

Правило предполагает, что триплетный терм конфигурации (если он разрешен) имеет более низкую энергию, чем синглетный терм той же конфигурации. Для d^2-конфигурации это правило предсказывает, что основным состоянием будет ^{3}F или ^{3}P.

Анализируя спектроскопические данные, Хунд сформулировал второе правило для относительной энергии термов с одинаковой мультиплетностью:

2. Для терма с данной мультиплетностью чем больше значение L, тем ниже энергия.

Физическое объяснение для этого правила состоит в том (при классическом описании атома), что, когда L больше, электроны движутся по орбите в одном направлении подобно автомобилям, перевозящим груз по кругу. В результате электроны могут не приближаться друг к другу и испытывать слабое отталкивание. Если L мало, то электроны движутся в разных направлениях, встречаются чаще и, следовательно, отталкиваются друг от друга сильнее. Второе правило предполагает, что из двух триплетных термов d^2-конфигурации терм ^{3}F обладает меньшей энергией, чем ^{3}P. Следовательно, можно ожидать, что основным термом для d^2-частиц типа Ti^{2+} является ^{3}F.

Правило спиновой мультиплетности вполне достоверно предсказывает порядок термов, но правило «большого L» выполнимо только для определения основного терма, т. е. терма с минимальной энергией. В целом порядок высших термов и значения L коррелируют слабо. Так, для d^2 правила предсказывают порядок

$$^3\mathrm{F} < {}^3\mathrm{P} < {}^1\mathrm{G} < {}^1\mathrm{D} < {}^1\mathrm{S}$$

но последовательность, получаемая для Ti^{2+} из спектров, оказывается иной:

$$^3\mathrm{F} < {}^1\mathrm{D} < {}^3\mathrm{P} < {}^1\mathrm{G} < {}^1\mathrm{S}$$

Вся предшествующая работа может быть значительно сокращена, если нужно определить только основной терм атома или иона. Процедуру можно суммировать следующим образом:

1. Определить микросостояние, которому соответствует максимальное значение M_S.

Этот шаг указывает высшую мультиплетность конфигурации.

2. Определить высшее разрешенное значение M_L для данной мультиплетности.

Этот шаг указывает высшее значение L, согласующееся с высшей мультиплетностью.

> Правила Хунда указывают наиболее вероятный основной терм атома или иона в газовой фазе.

Пример 13.2. ***Определение основного терма конфигурации.***
Какой основной терм соответствует конфигурации: а) $3d^5$ (Mn^{2+}); б) $3d^3$ (Cr^{3+})?

Ответ. а) Конфигурация d^5 позволяет заселить каждую d-орбиталь единственным электроном, таким образом, максимальное значение S составляет $\frac{5}{2}$ и максимальная мультиплетность равна $2 \cdot \frac{5}{2} + 1 = 6$, т. е. терм — секстет. Если каждый из электронов имеет одинаковое спиновое квантовое число, то все электроны должны занимать разные орбитали и, следовательно, иметь различные значения m_l. Таким образом, значения m_l занятых орбиталей будут +2, +1, 0, −1, −2. Сумма этих значений равна 0, т. е. $L = 0$, а терм — ^{6}S. б) Для конфигурации d^3 максимальное значение мультиплетности соответствует трем электронам, имеющим одинаковое спиновое квантовое число, тогда $S = \frac{3}{2}$. Мультиплетность составляет $2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 4$, терм — квартет. Три значения m_l должны быть разными, если все спины одинаковы, максимальное разрешенное значение $M_L = 2 + 1 + 0 = +3$, что указывает на $L = 3$ и соответствует терму F. Таким образом, основной терм d^3-конфигурации — ^{4}F.

Вопрос 13.2. Определите основные термы конфигураций: а) $2p^2$; б) $3d^9$. (Подсказка: поскольку $3d^9$ имеет на один электрон меньше, чем заполненная оболочка с $L = 0$ и $S = 0$, рассматривайте ее как d^1-конфигурацию.)

в) Параметры Рака

Различные термы конфигурации обладают различными энергиями из-за электронного отталкивания. Если необходимо рассчитать энергии термов, следует оценить энергии электрон-электронного отталкивания как сложные интегралы по орбиталям, заселенным электронами. Однако все интегралы для данной конфигурации могут быть объединены вместе в три специальные комбинации, и энергия отталкивания любого терма конфигурации может быть выражена как сумма этих трех величин. Три комбинации интегралов называются **параметрами Рака** и обозначаются A, B и C. Нет необходимости знать их теоретические значения и теоретические выражения для них, потому что надежнее использовать A, B и C как эмпирические величины, получаемые из спектроскопических данных для атомов в газовой фазе.

Каждый терм данной конфигурации характеризуется энергией, которая может быть выражена как линейная комбинация трех параметров Рака. Для d^2-конфигурации детальный анализ показывает, что

$$\begin{aligned} E(^1\mathrm{S}) &= A + 14B + 7C \\ E(^1\mathrm{G}) &= A + 4B + 2C \\ E(^1\mathrm{D}) &= A - 3B + 2C \\ E(^3\mathrm{P}) &= A + 7B \\ E(^3\mathrm{F}) &= A - 8B \end{aligned} \tag{2}$$

Значения A, B и C могут быть определены подгонкой этих выражений к наблюдаемым энергиям термов. Отметим, что A участвует одинаково во всех термах; поэтому, если представляют интерес только относительные энергии, нет необходимости знать величину A. Аналогичным образом, если нужны только

Таблица 13.2. Параметры Рака для ионов некоторых элементов d-блока[а)]

	1+	2+	3+	4+
Ti		720(3,7)		
V		765(3,9)	860(4,8)	
Cr		830(4,1)	1030(3,7)	1040(4,1)
Mn		960(3,5)	1130(3,2)	
Fe		1060(4,1)		
Co		1120(3,9)		
Ni		1080(4,5)		
Cu	1220(4,0)	1240(3,8)		

[а)] В таблице даны значения параметра B (см$^{-1}$) и значения C/B в скобках.

относительные энергии двух триплетных термов, можно обойтись и без определения величины C.

Все три параметра Рака положительные величины (они представляют электрон-электронное отталкивание). Таким образом, при условии $C > 5B$ энергии термов для d^2-конфигурации располагаются в порядке

$$^3\mathrm{F} < {}^3\mathrm{P} < {}^1\mathrm{D} < {}^1\mathrm{G} < {}^1\mathrm{S}$$

Этот порядок близок к последовательности, полученной при использовании правил Хунда. Однако, если $C < 5B$, выигрыш от заселенности орбиталей с высоким орбитальным угловым моментом больше, чем выигрыш от высокой мультиплетности, и терм ^{3}P лежит выше ^{1}D (как и в действительности для Ti^{2+}). Некоторые экспериментальные значения B и C приведены в табл. 13.2. Числа в скобках показывают, что $C \approx 4B$. Таким образом, выбранные ионы соответствуют области, где правила Хунда надежно предсказывают только основной терм для данной конфигурации.

Параметры Рака суммируют влияние электрон-электронного отталкивания на энергии термов одной конфигурации. Параметры являются количественным выражением идей, лежащих в основе правил Хунда, и объясняют отклонения от них.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ

Теперь вернемся к спектру $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, изображенному на рис. 13.1, и используем только что рассмотренные соображения. Две центральные полосы с промежуточной интенсивностью соответствуют переходам ВЗМО — НСМО с энергиями, которые отличаются на величину электрон-электронного отталкивания (как было кратко объяснено). Поскольку ВЗМО и НСМО в октаэдрическом комплексе по характеру являются преимущественно d-орбиталями металла, которые расщепляются под действием поля лигандов на величину Δ_o, эти два перехода называют **d–d-переходами**, или **переходами поля лигандов**.

13.3. Переходы поля лигандов

В соответствии с положениями, представленными в гл. 7, можно полагать, что октаэдрический d^3-комплекс $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ имеет основную конфигурацию t_{2g}^3. Поглощение в области, близкой к 25 000 см$^{-1}$, можно отнести к переходу $t_{2g}^2e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$, потому что волновое число типично для расщепления полем лигандов в комплексе.

Прежде чем приступить к анализу переходов в терминах параметров Рака, полезно рассмотреть качественно с точки зрения метода молекулярных орбиталей, почему переход порождает две полосы в спектре. Во-первых, отметим, что переход $d_{z^2} \leftarrow d_{xy}$, который является одним из путей для осуществления перехода $e_g \leftarrow t_{2g}$, переводит электрон из плоскости xy в область оси z, где электронная плотность уже высока, поскольку d_{yz}- и d_{zx}-орбитали заселены (рис. 13.2).

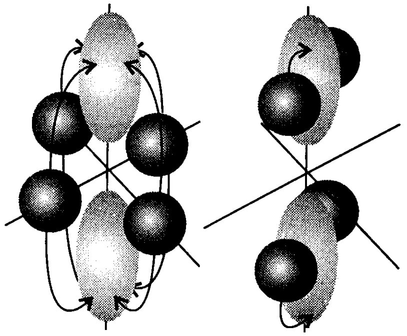

а б

Рис. 13.2. Смещение электронной плотности, которое соответствует двум переходам, обсуждаемым в тексте. В первом случае наблюдается значительное смещение электронной плотности к лигандам на оси z (*а*), во втором — менее значимое смещение (*б*).

Однако, переход $d_{z^2} \leftarrow d_{xz}$, который является другим путем осуществления перехода $e_g \leftarrow t_{2g}$, представляет собой просто перемещение электрона, который уже находится преимущественно вдоль оси z. В первом случае (но не в последнем) наблюдается значительное увеличение электронного отталкивания и, как результат, две полосы перехода $e_g \leftarrow t_{2g}$ обладают разными энергиями. Все шесть переходов $e_g \leftarrow t_{2g}$ соответствуют одному из этих двух случаев: три из них попадают в одну группу и три — в другую группу.

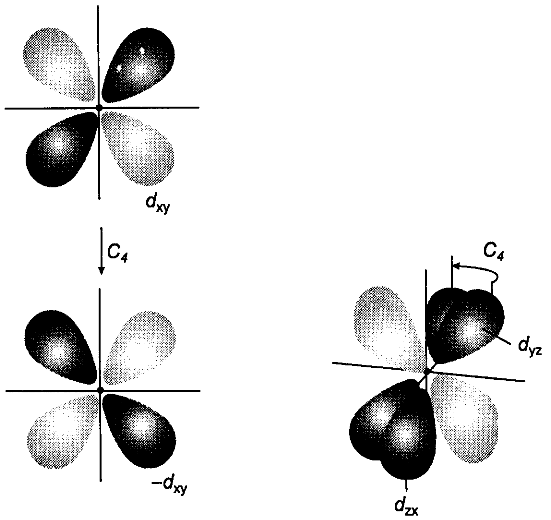
Наличие электрон-электронного отталкивания расщепляет переходы поля лигандов на компоненты с различными энергиями.

а) Спектроскопические термы

Две полосы на рис. 13.1 обозначают как $^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (при 21 550 см$^{-1}$) и $^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (при 28 500 см$^{-1}$). Эти обозначения являются **символами молекулярных термов**, их используют с той же целью, что и символы атомных термов. Левый верхний индекс обозначает мультиплетность, таким образом, индекс 4 означает квартет с $S = \frac{3}{2}$, что можно ожидать при наличии трех неспаренных электронов. Однако квантовое число L неудобно использовать

для октаэдрического комплекса, потому что орбитальный угловой момент может быть строго определен только в поле сферической симметрии. Следовательно, нужны другие обозначения.

Буквы в символах термов определяются типом симметрии общего электронного орбитального состояния комплекса. Например, почти полносимметричное основное состояние d^3-комплекса (с электроном на каждой из трех t_{2g}-орбиталей) обозначается как A_{2g}. Сказано «почти полносимметричное», потому что подробное рассмотрение поведения заселенных t_{2g}-орбиталей показывает, что вращение C_3 точечной группы O_h превращает произведение $t_{2g} \times t_{2g} \times t_{2g}$ в самого себя, что указывает на симметрию комплекса A (см. таблицу характеров в приложении 3). Более того, поскольку каждая орбиталь является четной (g), общая симметрия также соответствует g. Однако каждое вращение C_4 превращает одну t_{2g}-орбиталь в противоположную ей по знаку (**1**), а две другие t_{2g}-орбитали — друг в друга (**2**), следовательно, в целом происходит изменение знака при данной операции, и ее характер −1. Таким образом, получается терм A_{2g}, а не полносимметричный A_{1g}, относящийся к заполненной оболочке.



1 **2**

Труднее определить, что символами термов, соответствующих квартету возбужденного состояния $t_{2g}^2 e_{1g}$, являются $^4T_{2g}$ и $^4T_{1g}$, здесь этот вопрос рассматриваться не будет. Верхний левый индекс 4 показывает, что в возбужденной конфигурации сохраняется то же самое число неспаренных электронов, что и в основном состоянии, а нижний индекс g объясняется тем, что все орбитали, дающие вклад, четные.

> Термы октаэдрических комплексов металлов обозначают в соответствии с типом симметрии общего орбитального состояния; верхний левый индекс указывает мультиплетность терма.

б) Энергии термов

В свободном атоме, когда все d-орбитали вырождены, для расположения по порядку термов данной d^n-конфигурации достаточно рассматривать только электрон-электронное отталкивание. В октаэдрических комплексах, где не все d-орбитали вырождены, необходимо также учитывать разницу в энергии между t_{2g}- и e_g-уровнями.

В качестве иллюстрации можно рассмотреть простейший случай атома или иона с единственным валентным электроном. Поскольку полносимметричная орбиталь в одном окружении становится полносимметричной орбиталью в другом окружении, s-орбиталь свободного атома в октаэдрическом поле становится a_{1g}-орбиталью. Другими словами, s-орбиталь атома «коррелирует» с a_{1g}-орбиталью комплекса. Подобным образом пять d-орбиталей свободного атома коррелируют с трижды вырожденными t_{2g}- и дважды вырожденными e_g-орбиталями в октаэдрическом комплексе.

Таблица 13.3. Корреляция спектроскопических термов для d-электронов в комплексах с симметрией O_h

Атомные термы	*Число состояний*	*Термы в поле симметрии O_h*
S	1	A_{1g}
P	3	T_{1g}
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Теперь можно рассмотреть многоэлектронный атом. Как и в случае единственного электрона, полносимметричный терм S многоэлектронного атома коррелирует с полносимметричным термом A_{1g} октаэдрического комплекса. Подобным образом атомный терм D расщепляется на термы T_{2g} и E_g в поле с симметрией O_h. Такой же анализ может быть применен к другим состояниям в табл. 13.3 приведены корреляции между термами свободных атомов и термами октаэдрических комплексов.

> Термы свободного атома расщепляются в поле лигандов октаэдрического комплекса и обозначаются в соответствии с типом симметрии, как показано в табл. 13.3.

Пример 13.3. ***Определение корреляций между термами.***

Какие термы в комплексе с симметрией O_h коррелируют с термом ^3P свободного иона с d^2-конфигурацией?

Ответ. Три p-орбитали свободного атома соответствуют трижды вырожденным t_{1u}-орбиталям в октаэдрическом комплексе. Следовательно, если не обращать внимание на четность, терм P многоэлектронного атома становится термом T_1 в точечной группе симметрии O_h. Поскольку d-орбитали четные, терм тоже должен быть g. Мультиплетность не меняется при корреляции, таким образом, терм ^3P становится термом $^3T_{1g}$.

Вопрос 13.3. Какие термы для d^2-комплексов с симметрией O_h коррелируют с термами ^3F и ^1D свободного иона?

в) Сильное и слабое поле лигандов

Электрон-электронное отталкивание трудно учитывать в расчетах, но рассмотрение упрощается в двух крайних ситуациях. В случае **слабого поля** лигандов (измеряемого величиной Δ_o) важно только электрон-электронное отталкивание и относительные энергии термов могут быть выражены как комбинация параметров Рака B и C. В **случае сильного поля** лигандов электрон-электронное отталкивание можно не учитывать, а энергия термов выражается только через Δ_o. Далее можно рассмотреть промежуточные случаи, построив корреляционную диаграмму между двумя предельными случаями. В качестве примера выбраны d^1- и d^2-конфигурации. Затем будет показано, как эти идеи могут быть использованы в более сложных случаях.

Единственным термом, соответствующим d^1-конфигурации свободного атома, является терм ^{2}D. В октаэдрическом комплексе конфигурация или t_{2g}^1, которая дает терм $^2T_{2g}$, или e_g^1, которая дает терм ^{2}E. Поскольку электрон-электронное отталкивание отсутствует, интервал между термами $^2T_{2g}$ и ^2E_g такой же, как и интервал между орбиталями t_{2g} и e_g, и равен Δ_o. Корреляционная диаграмма для d^1-конфигурации, таким образом, похожа на ту, что показана на рис. 13.3.

Для d^2-конфигурации в свободном атоме имеются триплетные термы ^{3}F и ^{3}P, их относительные энергии составляют $E(^3\mathrm{F}) = 0$ и $E(^3\mathrm{P}) = 15B$. Эти два значения отмечены слева на рис. 13.4. Теперь рассмотрим случай очень сильного поля. d^2-Ион имеет конфигурации:

$$t_{2g}^2 < t_{2g}^1 e_g^1 < e_g^2$$

Из данных, представленных на рис. 7.9, можно записать их энергии как

$$E(t_{2g}^2, \mathrm{T_{1g}}) = 2\left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right) = -0{,}8\Delta_o$$

$$E(t_{2g}^1 e_g^1, \mathrm{T_{2g}}) = \left(-\frac{2}{5} + \frac{3}{5}\right)\Delta_o = +0{,}2\Delta_o$$

$$E(e_g^2, \mathrm{A_{2g}}) = 2\left(\frac{3}{5}\right)\Delta_o = +1{,}2\Delta_o$$

Следовательно, относительные энергии (по отношению к низшему терму) рассматриваемых термов составляют

$$E(t_{2g}^2, \mathrm{T_{1g}}) = 0 \qquad E(t_{2g}^2, e_g^1, \mathrm{T_{1g}}) = +\Delta_o \qquad E(e_g^2, \mathrm{A_{2g}}) = +2\Delta_o$$

Эти значения отмечены справа на рис. 13.4.

Далее рассмотрим энергии в более реальных случаях, когда не преобладает ни поле лигандов, ни электрон-электронное отталкивание. Для этого нужно установить корреляцию между термами двух граничных случаев, соответствующих свободному атому и сильному полю лигандов, т. е. определить, в какой терм комплекса превращается каждый терм свободного иона. Так, триплет t_{2g}^2 порождает терм $^3T_{1g}$ и поэтому коррелирует с термом ^{3}F свободного иона. Остальные корреляции могут быть установлены подобным образом, они показаны на рис. 13.4, где представлен упрощенный вариант **диаграммы Оргела**.

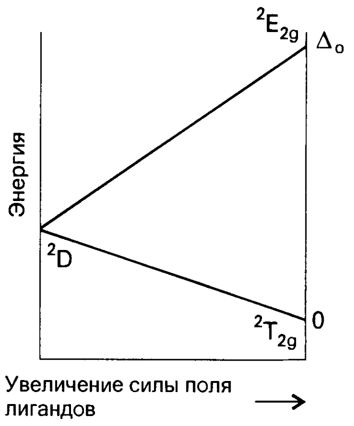


Рис. 13.3. Корреляционная диаграмма для свободного иона (слева) и термов в сильном поле (справа) для d^1-конфигурации.

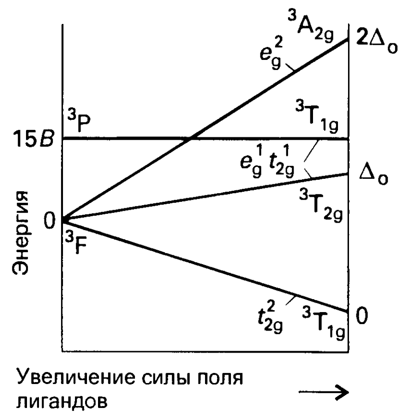


Рис. 13.4. Корреляционная диаграмма для свободного иона (слева) и термов сильного поля (справа) для d^2-конфигурации.

Для данного иона металла энергии индивидуальных термов изменяются по-разному в зависимости от силы поля лиганда; корреляцию между термами свободного атома и термами комплекса можно представить в виде диаграммы Оргела.

г) Диаграммы Танабе— Сугано

Диаграммы, показывающие корреляцию термов, могут быть построены для любых симметрии и силы поля лигандов. Наиболее широко используется вариант, названный **диаграммой Танабе— Сугано** по именам предложивших ее японских ученых; на рис. 13.5 представлен пример для d^2-конфигурации. На этих диаграммах энергии термов E выражены как E/B, а Δ_o — как Δ_o/B, где B — параметр Рака. Поскольку $C \approx 4B$, термы, энергия которых зависит и от B, и от C, могут быть представлены на таких же диаграммах. Некоторые линии на диаграммах Танабе— Сугано имеют вид кривых, что обусловлено смешиванием термов одного типа симметрии. Термы одинаковой симметрии подчиняются правилу **непересечения**, означающему, что если при увеличении силы поля лигандов два терма слабого поля с одинаковой симметрией сближаются, то они не могут пересечься, а изгибаются в противоположные стороны (рис. 13.6). Действие этого правила видно на примере термов ^{1}E, $^1T_2$ и $^1A_1$ на рис. 13.5.

Диаграммы Танабе— Сугано для комплексов с симметрией O_h с конфигурациями от d^2 до d^8 приведены в приложении 5. На диаграммах Танабе— Сугано за нулевое значение энергии всегда выбирается энергия самого нижнего терма, поэтому линии на диаграммах резко изменяют наклон (см., например, диаграмму для d^4), когда изменяется терм основного состояния.

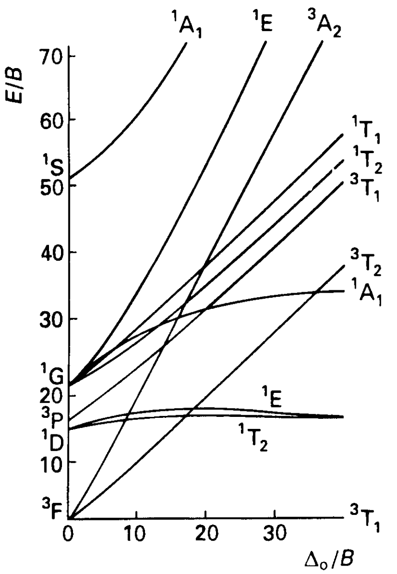


Рис. 13.5. Диаграмма Танабе—Сугано для d^2-конфигурации. Полный набор диаграмм для d^n-конфигураций дан в приложении 5 в конце книги. Индексы четности g в символах термов опущены, чтобы не загромождать рисунок.

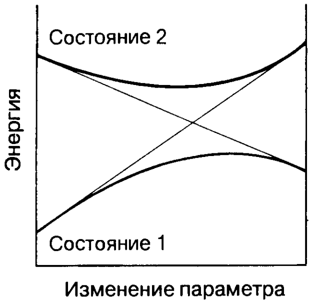


Рис. 13.6. Правило непересечения заключается в том, что, если два состояния с одинаковой симметрией стремятся пересечься при изменении параметра (как показано тонкими линиями), они будут в действительности смешиваться друг с другом и не пересекутся (как показано яркими линиями).

Диаграммы Танабе—Сугано представляют собой корреляционные диаграммы, которые показывают энергии электронных состояний комплексов как функцию силы поля лигандов.

Пример 13.4. ***Расчет Δ_o и B с помощью диаграммы Танабе—Сугано.***

Определите значения Δ_o и B для $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ из спектра, приведенного на рис. 13.1, и диаграммы Танабе—Сугано.

Ответ. Соответствующая диаграмма (для d^3) показана на рис. 13.7. Как видно из рис. 13.1, наблюдаются два низких по энергии перехода поля лигандов при 21 550 см$^{-1}$ ($^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$) и 28 500 см$^{-1}$ ($^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$), соотношение частот составляет 1,32. Единственная точка на рис. 13.7, где это соотношение выполняется, расположена в правой части рисунка. Следовательно, из расположения этой точки можно определить значение $\Delta_o/B = 32{,}8$. Вершина стрелки, представляющей переход с более низкой энергией, расположена при 32,8B по вертикали, тогда, приравнивая 32,8B и 21 550 см$^{-1}$, получаем $B = 657\,\text{см}^{-1}$ и $\Delta_o = 21\,550\,\text{см}^{-1}$.

Вопрос 13.4. Используя ту же самую диаграмму Танабе—Сугано, предскажите волновые числа первых двух разрешенных по спину квартетных полос в спектре $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, для которого $\Delta_o = 17\,600\,\text{см}^{-1}$ и $B = 700\,\text{см}^{-1}$.

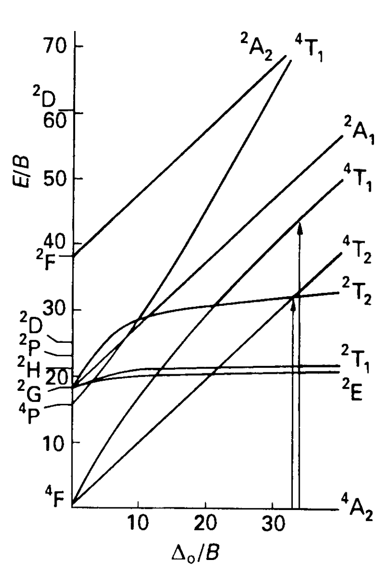


Рис. 13.7. Диаграмма Танабе—Сугано для d^3-конфигурации. Индекс четности g в символах термов опущен, чтобы не загромождать рисунок.

д) Нефелоауксетический ряд

В примере 13.4 найдено, что для $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ $B = 657\,\text{см}^{-1}$. Это значение составляет только 64% от значения для свободного иона Cr^{3+} в газовой фазе, следовательно, в комплексе электроны отталкиваются слабее, чем в свободном ионе. Такое ослабление возникает из-за того, что заселенные молекулярные орбитали делокализованы по лигандам вдали от центрального атома металла. Делокализация увеличивает среднюю удаленность электронов друг от друга и, соответственно, уменьшает их взаимное отталкивание.

Уменьшение B по сравнению со значением для свободного иона обычно представляют в виде **нефелоауксетического параметра**[1] β:

$$\beta = \frac{B(\text{комплекс})}{B(\text{свободный ион})} \qquad (3)$$

Значения β зависят от природы иона металла и лиганда и значительно изменяются в пределах **нефелоауксетического ряда**:

$$Br^- < Cl^-, CN^- < NH_3 < H_2O < F^-$$

Малое значение β указывает на большую степень делокализации d-электронов по лигандам и, следовательно, на существенно ковалентный характер связи в комплексе. Так, ряд показывает, что в случае лиганда Br^- происходит более значительное понижение электронного отталкивания в ионе, чем в случае лиганда F^-; этот факт согласуется с существенно более ковалентным характером связи в комплексах бромид-иона по сравнению с комплексами фторид-иона. Другой способ выражения представленной зависимости таков: чем более мягкий по характеру лиганд, тем меньше нефелоауксетический параметр.

[1] Название происходит от греческих слов «расширяющееся облако».

Нефелоауксетический характер лигандов различен для электронов, находящихся на t_{2g}- и e_g-орбиталях. Поскольку σ-перекрывание e_g-орбиталей обычно больше, чем π-перекрывание t_{2g}-орбиталей, электронное облако больше распространяется в первом случае. Измеренный нефелоауксетический параметр для перехода $e \leftarrow t$ является средним значением соответствующих величин для орбиталей обоих типов.

Нефелоауксетический параметр — это мера делокализации d-электронов по лигандам комплекса; чем мягче лиганд, тем меньше нефелоауксетический параметр.

13.4. Полосы переноса заряда

Другой особенностью спектра $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, которую нужно объяснить, является плечо полосы поглощения с очень высокой интенсивностью с максимумом, находящимся значительно выше 50 000 $см^{-1}$. Высокая интенсивность поглощения дает возможность полагать, что этот переход не является обычным d–d-переходом в поле лигандов, а соответствует переходу с переносом заряда. В **переходе с переносом заряда** (ПЗ-переходе) электрон перемещается между орбиталями, относящимися преимущественно к лигандам, и орбиталями, относящимися преимущественно к иону металла. Переход классифицируется как **переход с переносом заряда лиганд— металл** (ПЗЛМ-переход), если электрон переходит от лиганда к металлу. В некоторых комплексах заряд перемещается в обратном направлении, такие случаи классифицируются как **переход с переносом заряда металл— лиганд** (ПЗМЛ-переход). Например, переход ПЗМЛ обусловливает красную окраску трис(бипиридил)железа(II), комплекса, используемого для колориметрического анализа Fe(II). В этом случае электрон переходит с d-орбитали центрального атома металла на π^*-орбиталь лиганда. На рис. 13.8 показаны переходы, которые классифицируются как переходы с переносом заряда.

Существует несколько способов отнесения полосы поглощения к ПЗ-переходу. Высокая интенсивность полосы, которая хорошо видна на рис. 13.9, является одним из явных указаний на ПЗ-переход, особенно если такая полоса наблюдается, когда образуется новый комплекс с определенным лигандом. Переход ПЗ часто можно установить (и отличить от $\pi^* \leftarrow \pi$-перехода в лигандах) на основе явления **сольватохромизма**, т. е. изменения частоты перехода с изменением диэлектрической проницаемости растворителя. Сольватохромизм показывает, что в результате перехода происходит большой сдвиг электронной плотности[1].

На рис. 13.9 показан видимый и УФ спектр менее симметричного комплекса $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$ (**3**). Этот спектр похож на спектр, изображенный на рис. 13.1, и можно определить две полосы d–d-переходов в видимой области. Замена одного лиганда NH_3 на лиганд более слабого поля Cl^- приводит к уменьшению энергии d–d-переходов по сравнению с такими же переходами у $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ на рис. 13.1. Кроме того, появляется плечо (со стороны бо́льших значений энергии)

[1] Подробное обсуждение сольватохромизма можно найти в книге [*Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, 1987].

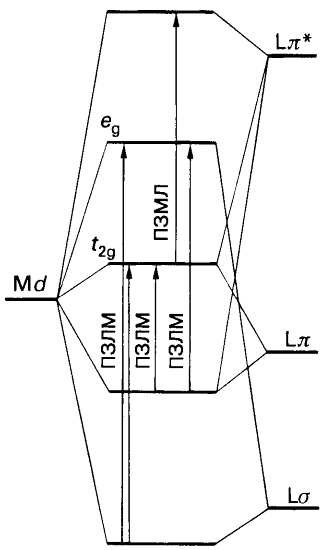
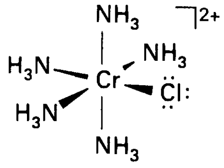


Рис. 13.8. Переходы с переносом заряда в октаэдрическом комплексе.



3 $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$

на одной из d–d-полос как результат понижения симметрии с O_h до C_{4v}. Другой новой особенностью в спектре является интенсивное поглощение с максимумом в ультрафиолетовой области около 42 000 $см^{-1}$. Эта полоса имеет меньшую энергию, чем соответствующая полоса в спектре $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, и может быть определена как переход ПЗЛМ от лиганда Cl^- к металлу. ПЗЛМ характер подобных полос в $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ подтверждается уменьшением волновых чисел приблизительно на 8000 $см^{-1}$ при изменении X от Cl к Br и от Br к I. В этом переходе ПЗЛМ электроны неподеленной пары галогенидного лиганда переходят на орбитали, относящиеся преимущественно к иону металла.

Переходы с переносом заряда определяются по их высокой интенсивности и чувствительности их энергии к полярности растворителя.

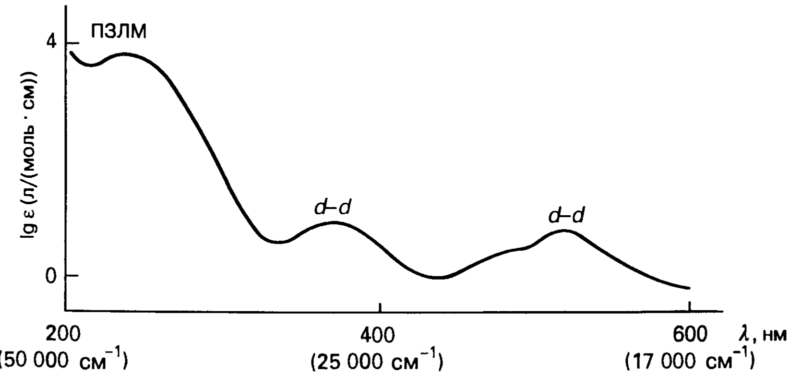


Рис. 13.9. Спектр поглощения $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$ в воде в видимой и ультрафиолетовой области. Пик, соответствующий переходу $^2E \leftarrow {}^4A$, не виден при данном усилении.

а) Переходы ПЗЛМ

Как показано на рис. 13.9, переходы ПЗ обычно более интенсивны, чем переходы поля лигандов. Полосы переноса заряда в видимой области спектра (и, следовательно, дающие вклад в интенсивную окраску комплексов) могут наблюдаться, если лиганды имеют неподеленные электронные пары с относительно высокой энергией (как у серы и селена) или если ион металла имеет свободные орбитали с низкой энергией. Например, цвет художественного пигмента «кадмиевый желтый» CdS обусловлен переходом $Cd^{2+}(5s) \leftarrow S^{2-}(\pi)$. Подобным образом HgS обладает красной окраской в результате перехода $Hg^{2+}(6s) \leftarrow S^{2-}(\pi)$, и железные охры (оксиды железа) также окрашены в красный и желтый цвета из-за перехода $Fe(3d) \leftarrow O^{2-}(\pi)$.

Тетраоксоанионы металлов в высоких степенях окисления (типа MnO_4^-) демонстрируют наиболее известные примеры полос ПЗЛМ. В них электроны неподеленных электронных пар кислорода переходят на низкие по энергии свободные *e*-орбитали металла. Высокие степени окисления соответствуют низкой заселенности *d*-орбиталей (нередки случаи d^0), таким образом, акцепторный уровень является свободным и низким по энергии. Наблюдается следующая закономерность в энергиях переходов ПЗЛМ:

Степень окисления	
+7	$MnO_4^- < TcO_4^- < ReO_4^-$
+6	$CrO_4^{2-} < MoO_4^{2-} < WO_4^{2-}$
+5	$VO_4^{3-} < NbO_4^{3-} < TaO_4^{3-}$

Энергии переходов коррелируют с порядком расположения элементов в электрохимическом ряду, причем наименьшие энергии перехода наблюдаются у ионов металлов, которые легче всего восстанавливаются. Эта корреляция согласуется с тем, что переход представляет собой перенос электрона от лигандов к металлу, фактически это соответствует восстановлению иона металла лигандами.

Полимерные и мономерные оксоанионы подчиняются той же закономерности, причем основным определяющим фактором оказывается степень окисления металла[1]. Такое сходство позволяет полагать, что переходы ПЗЛМ — локальные процессы, происходящие в отдельных молекулярных фрагментах.

Изменение в положении полосы ПЗЛМ может быть выражено в терминах **оптической электроотрицательности** металла $\chi_{мет}$ и лиганда $\chi_{лиг}$. Волновое число перехода записывается как разность двух значений электроотрицательности:

$$\tilde{\nu} = |\chi_{лиг} - \chi_{мет}|\tilde{\nu}_0 \qquad (4)$$

Оптическая электроотрицательность имеет значения, сопоставимые с электроотрицательностью Полинга, если взять постоянную $\tilde{\nu}_0$ равной $3{,}0 \cdot 10^4$ см$^{-1}$ (табл. 13.4). Если переход ПЗЛМ заканчивается на e_g-орбитали, Δ_o нужно добавить к величине, полученной по этому уравнению. Должна быть принята во

[1] *Dodsworth E. S., Lever A. B. P.*, «Solvatochromism of dinuclear complexes». Inorg. Chem., **29**, 499 (1990).

Таблица 13.4. Оптическая электроотрицательность

Металл	*O*h	*T*d	*Лиганд*	*π*	*σ*
Cr(III)	1,8–1,9		F^-	3,9	4,4
Co(III)[a]	2,3		Cl^-	3,0	3,4
Ni(II)		2,0–2,1	Br^-	2,8	3,3
Co(II)		1,8–1,9	I^-	2,5	3,0
Rh(III)[a]	2,3		H_2O	3,5	
Mo(V)	2,1		NH_3	3,3	

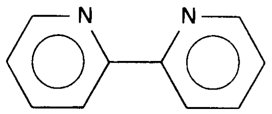
[a] Низкоспиновые комплексы.

внимание также энергия спаривания электронов, если заполняется орбиталь, которая уже содержит электрон. Значения для металла отличаются в комплексах разной симметрии, а значения для лигандов различны, если переход происходит с *π*-орбитали, а не с *σ*-орбитали.

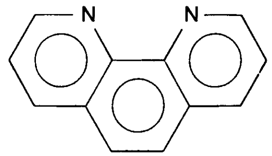
Переходы лиганд—металл наблюдаются, когда металл находится в высшей степени окисления, а лиганд содержит неподеленные электронные пары; изменение положения полос ПЗЛМ может быть выражено в терминах оптической электроотрицательности.

б) Переходы ПЗМЛ

Переходы с переносом заряда от металла к лиганду чаще наблюдаются в комплексах с лигандами, которые имеют низкие по энергии π^*-орбитали, особенно с ароматическими лигандами. Переходы характеризуются низкой энергией, если металл находится в низкой степени окисления, поскольку его *d*-орбитали тогда относительно высоки по энергии.



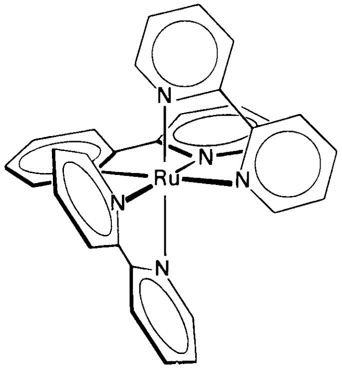
4 2,2′-Бипиридин (bipy)



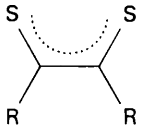
5 1,10-Фенантролин (phen)

Среди лигандов наиболее часто участвуют в переходах ПЗМЛ диимины, которые обладают двумя донорными атомами N, в их число входят 2,2′-бипиридил (**4**) и 1,10-фенантролин (**5**). Комплексы дииминов с сильными полосами ПЗМЛ включают трис(диимин)-комплексы, например трис(2,2′-бипиридил)рутений(III) (**6**), который имеет оранжевую окраску, обусловленную его полосой ПЗМЛ. Дииминовый лиганд может быть легко замещен в комплексе другим лигандом, который также предпочтителен для низких степеней окисления. Два примера: $[W(CO)_4(phen)]$ и $[Fe(CO)_3(bipy)]$. Однако появление перехода ПЗМЛ не ограничивается только дииминовыми лигандами.

Еще один класс лигандов, который показывает типичные переходы ПЗМЛ, — дитиолены $S_2C_2R_2$ (**7**). Для исследования переходов ПЗМЛ (особенно в дииминовых комплексах) очень удобен метод резонансной рамановской спектроскопии (дополнение 13.1).



6 $[Ru(bipy)_3]^{2+}$



7 Дитиолен

ПЗМЛ-возбуждение трис(2,2′-бипиридил)рутения(III) было предметом интенсивных исследований, потому что возбужденное состояние, образующееся в результате переноса заряда, характеризуется временем жизни порядка микросекунд и комплекс является универсальным фотохимическим окислительно-восстановительным реагентом (разд. 14.15). Фотохимическое поведение ряда родственных комплексов также было изучено из-за относительно долгого времени жизни их возбужденных состояний.

Переходы с переносом заряда от металла к лиганду наиболее часто наблюдаются в комплексах с лигандами, которые имеют низкие по энергии π^*-орбитали, особенно с ароматическими лигандами.

13.5. Правила отбора и интенсивность

При сопоставлении интенсивностей типичных полос переноса заряда и типичных полос поля лигандов встает вопрос о факторах, определяющих интенсивность полос поглощения. В октаэдрических, искаженных октаэдрических и квадратных комплексах максимальное значение коэффициента молярного поглощения $\varepsilon_{\max}$ (которое определяет численную величину поглощения)[1)] для переходов поля лигандов обычно меньше или близко к 100 л/(моль · см). В тетраэдрических комплексах, которые не имеют центра симметрии, $\varepsilon_{\max}$ может превышать 250 л/(моль · см). Во многих случаях полоса переноса заряда имеет $\varepsilon_{\max}$ от 1000 до 50 000 л/(моль · см).

[1)] Молярный коэффициент поглощения — это постоянная в законе Ламберта—Бера для пропускания $T = I_f/I_i$, когда свет проходит через кювету длиной l с раствором с концентрацией [X] и ослабляется до интенсивности I_f при исходной интенсивности I_i: $\lg T = -\varepsilon l[\mathrm{X}]$. Раньше он назывался коэффициентом экстинкции.

Для понимания интенсивностей переходов в комплексах нужно рассмотреть силу взаимодействия комплекса с электромагнитным полем. Интенсивный переход указывает на сильное взаимодействие, слабые переходы — на незначительное взаимодействие. Сила взаимодействия, когда электрон переходит из состояния с волновой функцией ψ_i в состояние с волновой функцией ψ_f, измеряется **дипольным моментом перехода**, который определяется как интеграл

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \mu \psi_i \, d\tau \tag{5}$$

где μ — оператор электрического дипольного момента $-er$. Дипольный момент перехода можно рассматривать как меру импульса, который переход передает электромагнитному полю: большой импульс соответствует интенсивному переходу, нулевой импульс — запрещенному переходу. Интенсивность перехода пропорциональна квадрату дипольного момента перехода.

Спектроскопическое **правило отбора** показывает, какие переходы запрещены, а какие разрешены. **Разрешенные переходы** — это переходы с ненулевыми значениями дипольного момента перехода и, следовательно, с ненулевой интенсивностью. **Запрещенные переходы** — это переходы, для которых рассчитанный дипольный момент перехода равен нулю. Запрещенные переходы могут наблюдаться в спектре, если предположения, на основе которых был рассчитан переходный дипольный момент, неверны, например, если комплекс обладает более низкой симметрией, чем предполагалось.

а) Правила отбора по спину

Электромагнитное поле падающего излучения не может изменить относительную ориентацию спинов электронов в комплексе. Например, если изначально была пара электронов с антипараллельными спинами, то она не может превратиться в пару с параллельными спинами, поэтому синглет ($S = 0$) не может перейти в триплет ($S = 1$). Это ограничение можно сформулировать так: для **разрешенных по спину переходов** $\Delta S = 0$.

Взаимодействие спинового и орбитального угловых моментов может ослаблять правило спинового отбора, но такие **запрещенные по спину** переходы с $\Delta S \neq 0$ обычно намного слабее, чем разрешенные по спину переходы. Интенсивность полос переходов, запрещенных по спину, увеличивается с увеличением атомного номера, поскольку спин-орбитальное взаимодействие для тяжелых атомов сильнее, чем для легких. Нарушение правила спинового отбора при спин-орбитальном взаимодействии часто называют **эффектом тяжелого атома**. В первом ряду d-элементов, где спин-орбитальное взаимодействие мало, запрещенные по спину полосы имеют $\varepsilon_{\max}$ менее 1 л/(моль · см), однако запрещенные по спину полосы являются важной особенностью спектров комплексов тяжелых d-металлов.

Интенсивность запрещенных по спину переходов больше для комплексов $4d$- или $5d$-металлов, чем для соответствующих $3d$-комплексов.

Дополнение 13.1. *Резонансная рамановская спектроскопия*

Резонансная рамановская спектроскопия является результативным методом для отнесения и характеристики полос переноса заряда. Традиционная рамановская спектроскопия, описанная в дополнении 4.1, изучает неупругое рассеяние излучения молекулой. Частота рассеянного излучения отличается от частоты падающего излучения на значение, соответствующее колебательной энергии молекулы, таким образом, наблюдаемый сдвиг частоты может быть интерпретирован как колебательный спектр. Традиционная рамановская спектроскопия основывается на изменении поляризуемости молекулы при ее колебаниях, и падающее излучение обычно не совпадает с частотой поглощения молекулы. В резонансной рамановской спектроскопии используют падающее излучение, которое имеет частоту в пределах полосы электронного поглощения молекулы. При таких условиях происходит усиление рамановского эффекта для колебательных мод, на которые воздействует электронное возбуждение.

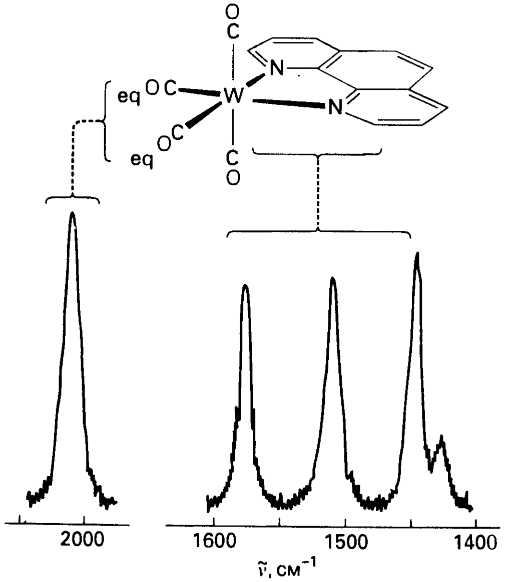


Рис. Д13.1. Резонансный рамановский спектр [$W(CO)_4$(phen)], полученный при использовании лазерного излучения с частотой 488,0 нм (синий). Усилены только симметричные колебания экваториальных лигандов CO (около 2000 $см^{-1}$) и колебания фенантролина (между 1400 $см^{-1}$ и 1600 $см^{-1}$). Эти наблюдения показывают, что электронный переход ограничен экваториальной плоскостью.

Резонансные рамановские полосы наблюдаются, когда электронный переход приводит к изменению электронного распределения, которое вызывает смещение положения ядер (длин связей, валентных углов). Так, колебания, которые дают интенсивные резонансные полосы в рамановском спектре при определенной частоте падающего излучения, являются колебаниями, которые происходят в той части молекулы, на которую сильно влияет электронный переход.

Таким образом, резонансное усиление рамановского эффекта помогает идентифицировать электронные переходы.

На рис. Д13.1 показан резонансный рамановский спектр [$W(CO)_4$(phen)]*. Используемое лазерное излучение 488,0 нм близко к максимуму полосы поглощения комплекса, которая может быть отнесена (на основе сольватохромизма) к π^*(phen) ← d(W) переходу ПЗМЛ. Отметим, что три валентных колебания лиганда фенантролина дают сильные рамановские линии. Это наблюдение подтверждает отнесение электронного перехода.

Неожиданностью в этом спектре является значительное резонансное усиление колебаний групп CO (отмечены как eq). Значительная интенсивность этих сигналов предполагает, что π^*-уровни и фенантролина, и находящихся в одной плоскости с ним групп CO(eq) участвуют в электронном переходе.

Резонансное усиление колебаний фенантролинового кольца уменьшается, когда d-орбитали металла и π^*-орбитали лиганда фенантролина приближаются друг к другу по энергии в ряду аналогичных комплексов. Это уменьшение указывает на снижение степени переноса заряда при переходе, так как и начальная, и конечная орбиталь приобретают более смешанный характер. Существует очень хорошая корреляция между величиной рамановского резонанса и сольватохромизмом, простейшим указанием на перенос заряда.

* *Balk R. W., Snoeck Th. L., Stufkens D. J., Oskam A.*, Inorg. Chem., **19**, 3015 (1980).

б) Правило отбора Лапорта

Правило отбора Лапорта связано с изменением четности, которое сопровождает переход: *для центросимметричных молекул или ионов возможны только переходы, сопровождающиеся изменением четности.* Так, например, переходы между термами g и u возможны, но переходы с терма g на другой терм g или с терма u на другой терм u невозможны:

$$\mathrm{g} \longleftrightarrow \mathrm{u} \qquad \mathrm{g} \not\longleftrightarrow \mathrm{g} \qquad \mathrm{u} \not\longleftrightarrow \mathrm{u}$$

Правило отбора Лапорта основано на свойствах дипольного момента перехода. Поскольку r меняет знак при инверсии, полный интеграл в уравнении (5) также меняет знак при инверсии, если ψ_i и ψ_f одинаковой четности, потому что

$$\mathrm{g} \times \mathrm{u} \times \mathrm{g} = \mathrm{u} \quad \text{и} \quad \mathrm{u} \times \mathrm{u} \times \mathrm{u} = \mathrm{u} \qquad (6)$$

Таким образом, поскольку значение интеграла не может зависеть от выбора координат[1)], он стремиться к нулю, если ψ_i и ψ_f имеют одинаковую четность. Однако если они имеют противоположную четность, интеграл не меняет знак при инверсии координат, потому что

$$\mathrm{g} \times \mathrm{u} \times \mathrm{u} = \mathrm{g}$$

и, следовательно, не стремится к нулю.

[1)] Интеграл — это площадь, а площадь не зависит от выбора координат, используемых для ее вычисления.

Таблица 13.5. Интенсивность спектроскопических полос 3*d*-комплексов

Тип полосы	ε_{max}, *л/(моль · см)*
Запрещенные по спину	<1
Запрещенные по правилу Лапорта *d–d*	20–100
Разрешенные по правилу Лапорта *d–d*	~500
Разрешенные по симметрии (например, ПЗ)	1000–50 000

В центросимметричных комплексах *d–d*-переходы поля лигандов относятся к g–g-переходам и, следовательно, запрещены. Такой характер запрета объясняет относительно малую интенсивность этих переходов в октаэдрических комплексах по сравнению с аналогичными переходами в тетраэдрических комплексах, на которые правило отбора Лапорта не распространяется (так как они не имеют центра симметрии).

Остается вопрос, почему вообще наблюдаются эти *d–d*-переходы, хотя бы и слабые. Правило отбора Лапорта может быть ослаблено двумя путями. Во-первых, комплекс может слегка отклоняться от строгой центросимметричности, возможно, из-за асимметрии в строении многоатомных лигандов или из-за искажения, связанного с окружением комплекса в кристаллической структуре. Кроме того, комплекс может совершать асимметричные колебания, которые также нарушают его центросимметричность. В каждом случае *d–d*-полосы, запрещенные правилом Лапорта, становятся более интенсивными, чем переходы, запрещенные по спину.

В табл. 13.5 приведены типичные интенсивности электронных переходов в комплексах первого ряда *d*-элементов. Ширина полос спектрального поглощения обусловлена одновременным возбуждением колебаний при переходе электрона из одного состояния в другое. В соответствии с **принципом Франка — Кондона**, электронный переход происходит при неизменном расположении ядер. В результате после электронного перехода ядра испытывают воздействие нового силового поля и молекула начинает колебаться.

Поскольку электронные переходы должны включать изменение электрического дипольного момента, чтобы происходило поглощение света, переходы между *d*-орбиталями запрещены; однако асимметричные колебания ослабляют этот запрет.

Пример 13.5. ***Отнесение полос в спектре на основании правил отбора.***
Отнесите полосы в спектре на рис. 13.9 по их интенсивностям.

Ответ. Подобно спектру гексааммина на рис.13.1, который имеет *d–d*-полосы при близких волновых числах, данный комплекс соответствует умеренно сильному полю ($\Delta_o/B > 20$). Если предположить, что комплекс приблизительно октаэдрический, анализ диаграммы Танабе— Сугано показывает, что основным термом является $^4A_{2g}$. Следующий по энергии терм — ^2E_g. Два еще более высоких по энергии терма — $^2T_{1g}$ и $^2T_{2g}$. Переходы на эти три уровня не могут иметь ε_{max} больше чем 1 л/(моль · см), потому что они запрещены по спину. Таким образом, предсказаны очень слабые полосы поглощения с низкой энергией. Они могут быть расположены при слишком высоких значениях энергии, чтобы быть заметны на фоне более интенсивных полос. Следующие два более высоких по энергии терма — $^4T_{1g}$ и $^4T_{2g}$. С ними связаны разрешенные по спину, но запрещенные по правилу Лапорта *d–d*-переходы, для них ε_{max} приблизительно 100 л/(моль · см). В ближней УФ области полоса с ε_{max} около 10 000 л/(моль · см) соответствует переходам ПЗЛМ, в которых π-электрон, принадлежащий неподеленной паре лиганда Cl^-, переходит на молекулярную орбиталь, являющуюся преимущественно *d*-орбиталью металла.

Вопрос 13.5. В спектре $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ имеется очень слабая полоса около 16 000 $см^{-1}$, полоса при 17 700 $см^{-1}$ с ε_{max} = 160 л/(моль · см), полоса при 23 800 $см^{-1}$ с ε_{max} = 130 л/(моль · см) и очень сильная полоса при 32 400 $см^{-1}$. Отнесите эти переходы, используя диаграмму Танабе— Сугано для электронной d^3-конфигурации и правила отбора. (Подсказка: NCS^- имеет низкие по энергии π^*-орбитали.)

13.6. Люминесценция

Люминесценцией называют свечение вещества (в частности, комплекса) после того, как оно подверглось электронному возбуждению посредством поглощения излучения. Люминесценция конкурирует с безызлучательным переходом, при котором избыточная энергия передается окружающему пространству в виде тепла. Относительно быстрое высвечивание не характерно при комнатной температуре для комплексов *d*-металлов, поэтому сильнолюминесцирующие системы достаточно редки. Тем не менее, они встречаются, и можно различить два типа процессов. Традиционно, быстро происходящую люминесценцию называют флуоресценцией, а люминесценцию, продолжающуюся длительное время после того, как возбуждающее облучения погасло, называют фосфоресценцией. Однако, поскольку время жизни как критерий ненадежно, определение двух видов люминесценции базируется на отличиях в механизме процессов. **Флуоресценция** — это излучение при переходе из возбужденного состояния той же мультиплетности, что и основное состояние. Переход является разрешенным по спину и быстрым; время жизни составляет несколько наносекунд. **Фосфоресценция** — это излучение при переходе из возбужденного состояния, отличающегося по мультиплетности от основного состояния. Этот переход запрещен по спину и, следовательно, часто происходит медленно.

а) Фосфоресцирующие комплексы

Первоначальное возбуждение комплекса обычно приводит к заселению состояния посредством перехода, разрешенного по спину, поэтому механизм фосфоресценции включает **интеркомбинационную конверсию**, т. е. безызлучательное превращение начального возбужденного состояния в другое возбужденное состояние, отличающееся по мультиплетности. Это второе состояние действует как накопитель энергии, потому что переход в основное состояние запрещен по спину. Однако, если спин-орбитальное взаимодействие делает возможной интеркомбинационную конверсию, оно также нарушает правило отбора по спину, поэтому излучательный переход возможен. Излучательный переход в основное состояние происходит медленно, так что фосфоресценция комплексов *d*-металлов может длиться в течение микросекунд или даже дольше.

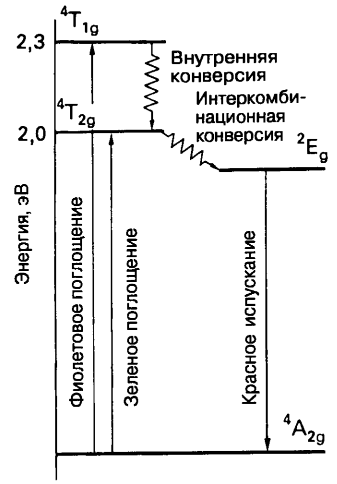


Рис. 13.10. Переходы, соответствующие поглощению и люминесценции ионов Cr^{3+} в рубине.

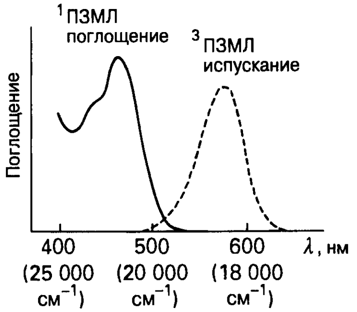


Рис. 13.11. Спектры поглощения и фосфоресценции комплекса $[Ru(bipy)_3]^{2+}$.

Известный пример фосфоресценции представляет рубин, в котором ионы Cr^{3+} замещают небольшую часть ионов Al^{3+} в оксиде алюминия. Каждый ион Cr^{3+} окружен октаэдрически шестью ионами O^{2-}, и исходным возбуждением является разрешенный по спину процесс

$$t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3 : \qquad {}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g} \quad \text{и} \quad {}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$$

Поглощение наблюдается в зеленой и фиолетовой областях спектра и отвечает за красный цвет драгоценного камня (рис. 13.10).

Интеркомбинационная ксмверсия на терм ^2E t_{2g}^3-конфигурации происходит за несколько пикосекунд или быстрее, а красная фосфоресценция при 627 нм наблюдается, когда этот дублет переходит назад в квартет основного состояния. Это красное излучение добавляется к красному цвету, возникающему за счет поглощения зеленого и фиолетового цвета из белого света, и придает блеск драгоценному камню. Когда оптическое устройство таково, что испускание стимулируется фотонами с длиной волны 627 нм, отражающимися между двумя зеркалами, оно сильно возрастает по интенсивности. Такое вынужденное излучение в резонаторе было использовано Теодором Мейманом в первом успешно работающем лазере (1960 г.), основанном на монокристалле рубина.

Подобная $^2E \rightarrow {}^4A$ фосфоресценция может наблюдаться для многих комплексов Cr(III) в растворе. Испускание происходит всегда в красной области, и значения длин волн близки к длине волны излучения рубина. Терм ^2E принадлежит t_{2g}^3-конфигурации, которая является основным состоянием, и сила поля лигандов не имеет значения. Если лиганды стерически жесткие, как в случае $[Cr(bipy)_3]^{3+}$, терм ^2E может существовать в растворе в течение нескольких микросекунд.

Другой интересный пример фосфоресцирующего состояния был найден в $[Ru(bipy)_3]^{2+}$. Синглетный терм возбужденного состояния, образующегося при переходе ПЗМЛ, разрешенном по спину для данного d^6-комплекса, претерпевает интеркомбинационную конверсию в триплетный терм с меньшей энергией той же самой конфигурации $t_{2g}^5\pi^{*1}$. Затем наблюдается ярко-оранжевое свечение со временем жизни приблизительно 1 мкс (рис. 13.11).

Влияние других молекул (тушение) на время существования эмиссии может быть использовано при контроле скорости электронного перехода из возбужденного состояния.

Фосфоресценция наблюдается, когда возбужденное состояние претерпевает интеркомбинационную конверсию в состояние с другой мультиплетностью, и затем происходит излучательный переход в основное состояние.

13.7. Спектры комплексов f-элементов

Частично заселенные f-оболочки также могут участвовать в переходах в видимой части спектра. С одной стороны, их описание более сложно, чем аналогичных переходов в d-элементах, потому что существует семь f-орбиталей. Однако ситуация упрощается тем, что f-орбитали находятся относительно глубоко внутри атома и слабо перекрываются с орбиталями лигандов. Следовательно, в первом приближении их спектры можно обсуждать в рамках модели свободного иона.

Одна из характерных особенностей состоит в том, что цвета акваионов в ряду от $La^{3+}(f^0)$ к $Gd^{3+}(f^7)$ повторяются в обратной последовательности от $Lu^{3+}(f^{14})$ к $Gd^{3+}(f^7)$:

f-электроны:	0	1	2	3	4	5	6	7
Окраска:	бесцветный	бесцветный	зеленый	красный	розовый	желтый	розовый	бесцветный
f-электроны:	14	13	12	11	10	9	8	

Эта последовательность предполагает, что максимум поглощения связан простой зависимостью с числом неспаренных f-электронов и почти не зависит от стереохимии комплекса. К сожалению, кажущаяся простота этой зависимости обманчива и недоступна полностью для детального анализа.

На рис. 13.12 показан спектр $Pr^{3+}(aq)$ (f^2) от инфракрасной до ультрафиолетовой области. Четыре полосы обозначены символами термов свободного иона, которые уместны, когда взаимодействие с лигандами очень слабое. Схема взаимодействия Рассела— Саундерса остается хорошим приближением несмотря на то, что элементы имеют большой атомный номер, так как f-электроны лишь слегка проникают сквозь внутренние оболочки. В результате они не испытывают сильного воздействия электрического поля ядра, и, следовательно, их спин-орбитальное взаимодействие невелико.

Другая особенность спектра — малая ширина линий; это означает, что электронные переходы не вызывают заметных колебаний молекулы. Узкие линии предполагают, что поверхность потенциальной энергии молекулы мало меняется при возбуждении электрона, что согласуется со слабым взаимодействием

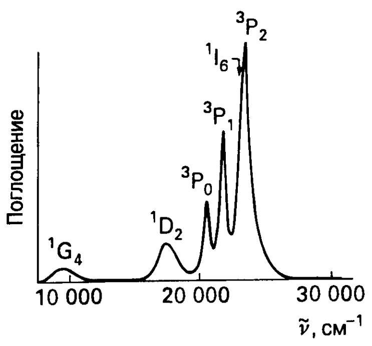


Рис. 13.12. Спектр иона Pr^{3+}(aq) (f^2, ^3H) в видимой области.

f-электронов с лигандами. Поскольку возбужденный электрон слабо взаимодействует с окружением, время жизни возбужденного состояния без излучения достаточно продолжительно и возможна люминесценция. Эти комплексы действительно склонны к сильной люминесценции и по этой причине используются как люминофоры для кинескопов телевизоров.

Лантаниды обычно демонстрируют слабые, но острые полосы поглощения в спектре, так как f-орбитали экранированы от лигандов.

13.8. Круговой дихроизм

Фотон — это частица со спином равным 1 (т. е. обладает единицей спинового углового момента), и в состоянии круговой поляризации он характеризуется определенной **спиралью**, т. е. обладает компонентом углового момента вдоль направления своего распространения. Левый поляризованный по кругу свет

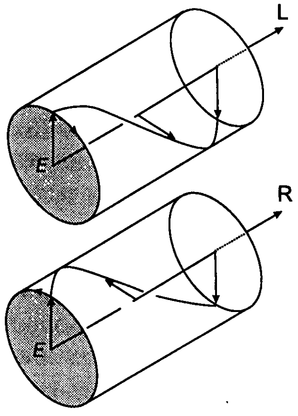


Рис. 13.13. Левая (вверху) и правая (внизу) поляризованные по кругу компоненты электромагнитного излучения. Показано только электрическое поле.

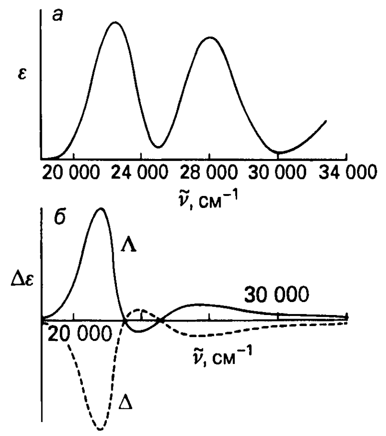


Рис. 13.14. Спектр поглощения $[Co(en)_3]^{3+}$ (*а*) и спектр КД двух оптических изомеров (*б*).

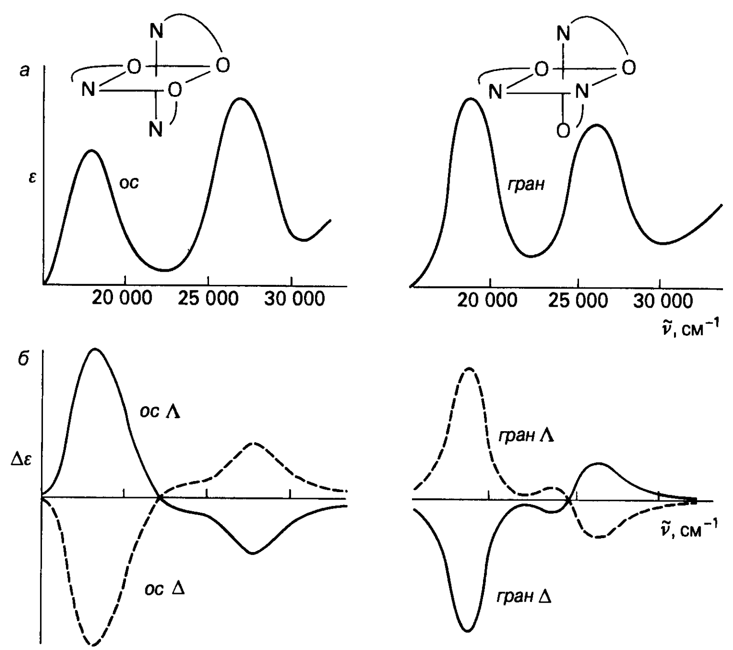


Рис. 13.15. Спектры поглощения *гран*- и *ос*-изомеров $[Co(ala)_3]$, где ala — аланин (точнее, его сопряженное основание) (*а*) и спектры КД изомеров и отнесение их абсолютных конфигураций путем сопоставления со спектром КД $[Co(en)_3]^{3+}$ (*б*).

соответствует фотонам с одной спиралью, а правый — фотонам с противоположной спиралью (рис. 13.13).

Хиральные молекулы (не имеющие зеркально-поворотных осей симметрии, разд. 4.1 и 4.4) проявляют **круговой дихроизм**, т. е. молекулы имеют разные коэффициенты поглощения право- и левополяризованного света при любой длине волны. **Спектр кругового дихроизма** (спектр КД) — это зависимость разности молярных коэффициентов поглощения право- и левополяризованного света от длины волны. Как видно из рис. 13.14, энантиомеры имеют спектры КД, которые являются зеркальным отражением друг друга.

Информативность спектров КД можно оценить при сопоставлении спектров КД энантиомеров $[Co(en)_3]^{3+}$ с обычным спектром поглощения. Последний показывает две полосы переходов в поле лигандов, соответствующие октаэдрическому комплексу, но не указывает на то, что комплекс обладает более низкой симметрией (D_3). Эта разница видна в спектре КД, где появляется еще одна дополнительная полоса около 24 000 см$^{-1}$.

В благоприятных случаях можно установить абсолютную конфигурацию хирального комплекса, поскольку два комплекса с одинаковой абсолютной конфигурацией и подобными электронными конфигурациями дают спектры КД одного знака. Следовательно, спектры КД можно использовать для установления связи больших классов хиральных комплексов с небольшим числом основ-

ных структур, включая $[Co(en)_3]^{3+}$, для которых абсолютная конфигурация была установлена рентгеноструктурным анализом.

Спектры кругового дихроизма могут быть также использованы для исследования геометрической изомерии. Например, аминокислота аланин $CH_3CH(NH_2)COOH$ образует *гран-* и *ос-*трис-комплексы с Co(III), и каждая форма может иметь оптические изомеры Λ или Δ. Проблема идентификации расположения лигандов сводится к выбору между геометрическими *гран-* и *ос-*изомерами, а затем между их Λ и Δ оптическими изомерами. Два геометрических изомера имеют разные спектры поглощения, потому что расположение лигандов относительно Co(III) отличается (рис. 13.15). В *ос-*изомере нет оси симметрии, а *гран-*изомер имеет ось C_3, проходящую через грани, окруженные атомами N и атомами O. Более низкая симметрия *ос-*изомера приводит к некоторому уширению полосы поглощения. Соответствующие спектры КД представлены на рис. 13.15,*б*. Две пары кривых с противоположными по знаку пиками ясно указывают, какие изомеры являются энантиомерами одного геометрического изомера. Более того, можно определить абсолютные конфигурации Λ и Δ, сравнивая эти спектры со спектром КД $[Co(en)_3)]^{3+}$, поскольку его абсолютная конфигурация известна из рентгеноструктурных данных.

Круговой дихроизм наблюдается для хиральных комплексов; он может быть использован для установления абсолютной конфигурации энантиомеров.

Пример 13.6. ***Использование спектров КД для установления конфигурации.***
Энантиомер, обычно обозначаемый как $(-)546[Co(edta)]^-$, потому что он вращает плоскость поляризованного света с длиной волны 546 нм против часовой стрелки (наблюдатель смотрит навстречу пучку), имеет спектр КД, показанный на рис. 13.16. Определите его абсолютную конфигурацию сопоставлением с $[Co(en)_3]^{3+}$.

Ответ. Комплекс подобен комплексу с аланином, но содержит на один атом O больше рядом с Co. Следовательно, вполне разумно продолжить корреляцию спектров с двумя *d*-*d*-переходами в спектре $[Co(en)_3]^{3+}$. Более низкая по энергии полоса поглощения имеет положительный знак, а за ней расположен слабый отрицательный пик с более высокой энергией. Полосе поглощения с более высокой энергией соответствует слабое поглощение в спектре КД с большей положительной площадью, чем отрицательной. Эти особенности больше подходят к абсолютной конфигурации Λ $[Co(en)_3]^{3+}$.

Вопрос 13.6. Какие доказательства того, что в $[Co(edta)]^-$ симметрия атома Co ниже, чем в $[Co(en)_3]^{3+}$, вы можете найти на рис. 13.16?

13.9. Электронный парамагнитный резонанс

Электронный аналог ядерного магнитного резонанса называется **электронный парамагнитный резонанс** (ЭПР; метод также называют *электронный спиновый резонанс,* ЭСР). Это мощный метод для исследования комплексов с неспаренными электронами (в иных состояниях, чем синглет). ЭПР может быть использован для установления распределения неспаренных электронов в

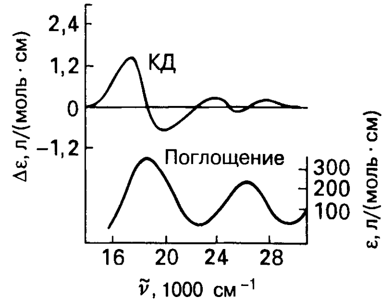


Рис. 13.16. Спектры поглощения и КД для $(-)546[Co(edta)]^-$.

молекуле и для определения степени делокализации электронов по лигандам. Метод также может дать информацию об уровнях энергии комплексов.

а) g-Фактор

Электронный парамагнитный резонанс основан на том, что спин электрона может принимать две ориентации относительно направления приложенного магнитного поля $\mathcal{B}$. Разность энергий между состояниями $m_s = +\frac{1}{2}$ и $m_s = -\frac{1}{2}$ составляет

$$\Delta E = g\mu_B \mathcal{B} \tag{7}$$

где μ_B — магнетон Бора, а g — константа, характеризующая комплекс. Для свободного электрона g имеет значение «свободного спина» $g_e = 2{,}0023$. Если на образец падает электромагнитное излучение с частотой ν, сильное резонансное поглощение будет наблюдаться, когда магнитное поле соответствует условию

$$h\nu = g\mu_B \mathcal{B} \tag{8}$$

В типичном спектрометре, работающем при 0,3 Тл, резонанс наблюдается в полосе шириной 3 см микроволновой области электромагнитного спектра (около 9 ГГц).

g-Фактор комплекса отличается от g_e на величину, которая зависит от способности приложенного внешнего поля навести локальные магнитные поля в комплексе. Если $g > g_e$, локальное поле сильнее, чем приложенное, если $g < g_e$, то локальное поле слабее. Знак и величина наведенного локального поля зависят от интервала между уровнями энергии в комплексе: чем ближе они друг к другу, тем легче внешнему полю индуцировать орбитальную циркуляцию электронов и, следовательно, создать локальное магнитное поле.

Значение g можно определить, регистрируя внешнее поле, необходимое для достижения резонансного поглощения для данной микроволновой частоты. Если комплекс выделен в виде монокристалла, можно измерить g вдоль его различных направлений и, следовательно, использовать для определения симметрии комплекса. Например, тетрагонально-искаженный (D_{4h}) комплекс $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ имеет $g = 2{,}08$ в направлении оси C_4 и $g = 2{,}40$ в перпендикулярном направлении. Тот факт, что получены два значения g, подтверждает наличие искажения, потому что октаэдрический комплекс имеет изотропное

значение g (одно значение во всех направлениях). Два различающихся по величине значения g дают информацию об энергетических уровнях в комплексе.

> Значение g для парамагнитного комплекса указывает симметрию лигандного окружения и наличие возбужденных состояний.

б) Сверхтонкая структура

Магнитные ядра, обладающие ненулевым спином, создают дополнительное магнитное поле в комплексе, и неспаренные электроны реагируют на это поле. Поскольку магнитное ядро со спином I может принимать $2I+1$ различных ориентаций, оно может дать $2I+1$ разных вкладов в локальное поле. В результате условие резонанса будет выполняться при $2I+1$ различных значениях приложенного поля, и спектр расщепляется на мультиплеты, называемые **сверхтонкой структурой**. В присутствии единственного ядра со спином I $2I+1$ условие резонанса может быть выражено как

$$h\nu = g\mu_B(\mathcal{B} + Am_I) \qquad (9)$$

где A — **константа сверхтонкого расщепления.**

Когда присутствует несколько магнитных ядер, сверхтонкая структура является результатом всех возможных комбинаций ориентаций ядерных спинов. Например, спектр ЭПР радикала SiH_3 состоит из четырех линий с отношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1. Такое распределение обусловлено взаимодействием спина электрона с тремя протонами $\left(I = \frac{1}{2}\right)$, как показано на рис. 13.17. Дальнейшее расщепление происходит у части радикалов (4,7% от общего числа), которые содержат ядра ^{29}Si $\left(I = \frac{1}{2}\right)$: при этом взаимодействии четыре линии расщепляются в дублеты.

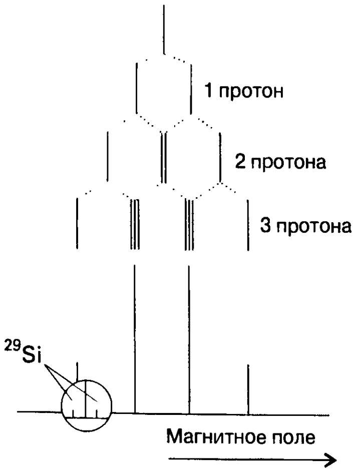
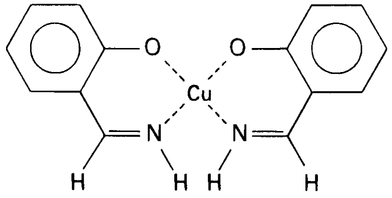


Рис. 13.17. Анализ сверхтонкой структуры спектра ЭПР радикала силил SiH_3. Происхождение линий описано в тексте.



8 Бис(салицилальдимино)медь(II)

Рис. 13.18. Спектр ЭПР бис(салицилальдимино)меди(II) при разбавлении 1 : 200 изоморфным хелатом никеля(II). Медь представлена чистым изотопом ^{63}Cu. Сильное поглощение в приложенном поле (слева) соответствует радикальной метке (ДФПГ — дифенилпикрилгидразил), используемой для калибровки спектра. Как принято в методе ЭПР, спектр представлен в виде первой производной поглощения в зависимости от приложенного поля, поэтому каждая линия имеет ту же форму, что и линия сильного поглощения ДФПГ.

Величина константы сверхтонкого расщепления зависит от вероятности нахождения неспаренного электрона вблизи от магнитного ядра, порождающего расщепление. Следовательно, измерение A дает способ определения волновой функции молекулярной орбитали, занятой неспаренным электроном. В частности, наличие сверхтонкой структуры, обусловленной ядрами лигандов, показывает, что неспаренный электрон делокализован с атома металла на лиганды. Значение A для взаимодействия или с ядрами лиганда, или с ядром металла четко указывает на степень миграции электронов от центрального атома на окружающие его лиганды. Например, для комплекса Cu(II) сверхтонкое расщепление ядрами меди изменяется следующим образом:

Лиганд	F^-	H_2O	O^{2-}	S^{2-}
A, мТ	9,8	9,8	8,5	6,9

Эти значения показывают, что при сближении энергий орбиталей лигандов и металла орбиталь, занятая неспаренным электроном, становится преимущественно орбиталью лигандов и ее взаимодействие с ядром металла существенно уменьшается.

Классическое исследование делокализации электронов на лигандах выполнено на примере бис(салицилальдимино)меди(II) с ^{63}Cu (**8**)[1]. В спектре ЭПР комплекса наблюдаются четыре главные области поглощения, каждая из которых расщепляется на одиннадцать линий (рис. 13.18).

Замещение атомов H в NH-группах дейтерием (для которого $I = 1$) не изменяет спектр. Однако замещение атома H в соседней CH-группе на CH_3 (для ^{12}C $I = 0$) приводит к сжатию каждой из четырех групп в линии с пятью компонентами. Исходные $4 \cdot 11 = 44$ сверхтонкие линии соответствуют взаимодействию с ^{63}Cu $\left(I = \frac{3}{2}\right.$ дает четыре линии равной интенсивности$\left.\right)$, с двумя эквивалентными атомами ^{14}N ($I = 1$, совместно дают пять линий) и с двумя эквивалентными протонами (совместно дают три линии). Тот факт, что

[1] *Maki A. H., McGarvey B. R.*, «Electron spin resonance in transition metal chelates. II. Copper(II) bis-salicaldehyde-imine». J. Chem. Phys., **29**, 35 (1958).

наблюдаются только одиннадцать линий, в то время как должно $5 \cdot 3 = 15$, является следствием частичного перекрывания линий. Когда взаимодействие с протонами исчезает при введении CH_3-групп, остаются только пять линий от расщепления на ядрах ^{14}N. Эти результаты показывают, что делокализация электронов существенна для атома H в C–H, но не для атома H в N–H.

Сверхтонкая структура в спектре ЭПР комплекса может указывать на степень делокализации неспаренных электронов на лиганды с магнитными ядрами.

СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗИ М—М

В этом разделе рассматриваются молекулярные орбитали некоторых комплексов, которые вновь встретятся в последующих главах, особенно при обсуждении металлоорганических соединений d-элементов (гл. 16) и катализа (гл. 17). В частности, здесь анализируются комплексы более низкой симметрии, чем те, которые рассматривались в гл. 7. Будет показано, что молекулярные орбитали сложных молекул очень удобно строить из валентных орбиталей субъединиц. Этот метод особенно полезен для соединений, содержащих связи металл — металл, поскольку их можно представить как сочетание двух или более фрагментов ML_n.

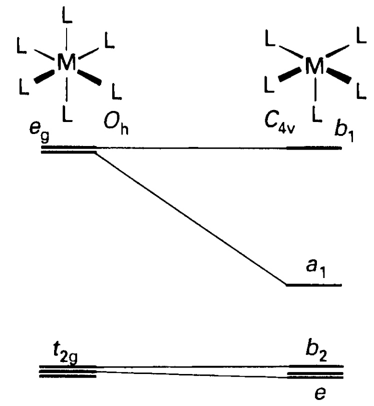
13.10. Фрагмент ML_5

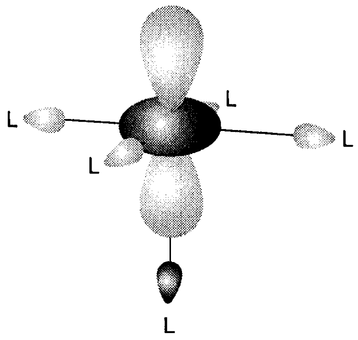
Наша задача здесь — построить молекулярные орбитали квадратно-пирамидальной структуры ML_5, исходя из диаграмм МО для октаэдрических молекул. После определения орбиталей фрагмента ML_5 с симметрией C_{4v} можно будет интерпретировать некоторые особенности спектров комплексов с симметрией C_{4v} и D_{4h}. Кроме того, можно использовать орбитали фрагментов для построения диаграммы орбиталей биядерного комплекса M_2L_{10} со связью металл — металл.

а) Молекулярные орбитали фрагмента ML_5

На рис. 13.19 (слева) показаны ВЗМО и НСМО октаэдрического комплекса ML_6. Если убрать один лиганд с оси z, образуется фрагмент ML_5. Главное изменение коснется d_{z^2}-орбитали, которая становится a_1 в группе C_{4v}, при этом резко уменьшается ее энергия, так как исчезает разрыхляющий характер по отношению к уходящему лиганду (**9**). Более того, поскольку симметрия d_{z^2}-орбитали изменяется от e_g в группе O_h до a_1 в группе C_{4h}, она может смешиваться с s- и p_z-орбиталями, которые также относятся к a_1 в C_{4h}. Таким образом, можно ожидать, что образующаяся гибридная орбиталь имеет большую амплитуду на вакантной координационной позиции, что делает ее идеальной орбиталью для действия как σ-акцептора для нового донорного лиганда.

При симметрии C_{4v} три t_{2g}-орбитали расщепляются на дважды вырожденную e-орбиталь (d_{zx}, d_{yz}) и одну b_2-орбиталь (d_{xy}). Расщепление между e и b_2





9

Рис. 13.19. Корреляционная диаграмма молекулярных орбиталей для превращения октаэдрического комплекса ML_6 в фрагмент ML_5. Показаны только граничные орбитали.

меньше, чем между d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, потому что три орбитали меньше подвержены влиянию удаляемого лиганда. Однако, если d_{zx}- и d_{yz}-орбитали участвуют в π-связи с уходящим лигандом, возможен дополнительный эффект. Так, если лиганд является π-донором (подобно Cl^-), разрыхляющий эффект понижен и новая пара e-орбиталей будет располагаться ниже b_2-орбитали (как показано на рис. 13.19). С другой стороны, если уходящий лиганд относится к π-акцепторам (подобно CO), его удаление приведет к повышению энергии e-орбиталей и их расположению над b_2-орбиталью.

При удалении одного из лигандов в комплексе ML_6 d_{z^2}-орбиталь становится ниже по энергии и гибридизуется с s- и p-орбиталями металла.

б) Квадратно-пирамидальные комплексы

В квадратно-пирамидальных пятикоординационных комплексах центральный атом M может находиться выше плоскости, которая образована четырьмя лигандами, лежащими в основании пирамиды.

На рис. 13.20 показано, как меняются энергии ВЗМО и НСМО, когда атом металла сдвигается вверх от основания и угол ϕ увеличивается от 90° до 120°. Это увеличение угла уменьшает перекрывание орбиталей лигандов с d_{z^2}- и $d_{x^2-y^2}$-орбиталями, в результате разрыхляющий характер уменьшается. В то же время σ-перекрывание лигандов с d_{zx}- и d_{yz}-орбиталями увеличивается, и они становятся более разрыхляющими.

Рис. 13.20 можно использовать для установления соотношения структуры квадратно-пирамидальных комплексов с числом электронов в них. В низкоспиновом d^6-комплексе можно ожидать угол ϕ близкий к 90°, потому что d_{zx}- и d_{yz}-орбитали заселены, а их энергии возрастают при увеличении ϕ. Напротив, низкоспиновый пирамидальный d^8-комплекс должен иметь ϕ больше

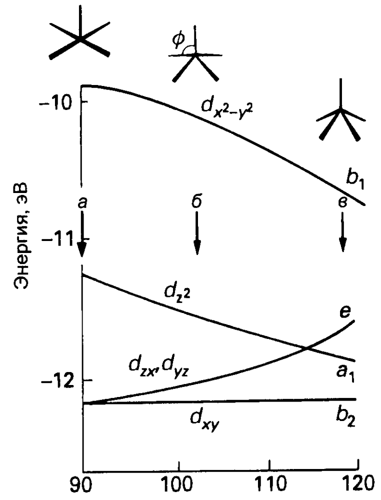


Рис. 13.20. Корреляционная диаграмма для d-орбиталей металла в фрагменте ML_5, когда лиганды в плоскости основания движутся от металла и угол ϕ увеличивается от 90° до 120°. Стрелки показывают положения низкоспинового (d^6) оксигемоглобина (**а**); низкоспинового (d^8) $[Ni(CN)_5]^{3-}$ (**б**); (d^{10}) тетрадентатного макроцилического комплекса Cu(I) с аксиальным лигандом CO (**в**).

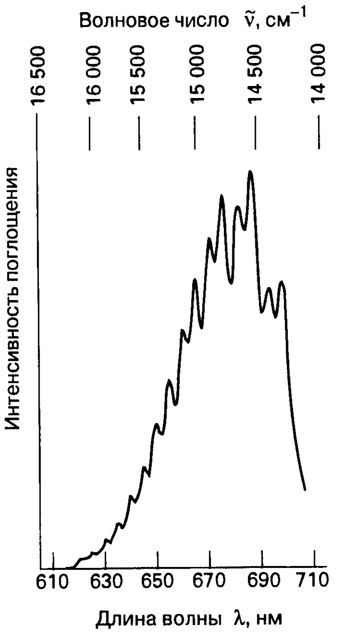


Рис. 13.21. Поляризованный видимый спектр поглощения монокристалла $[(C_4H_9)_4N]_2[Re_2Cl_8]$ [*Cowman C. D., Gray H. B.*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 8177 (1973)].

90°, поскольку для него d_{z^2}-орбиталь (которая теперь заселена) является стабилизирующей. В подтверждение этих заключений, оксигемоглобин (d^6) имеет $\phi \approx 90°$, в то время как в d^8-комплексе $[Ni(CN)_5]^{3-}$ $\phi = 101°$.

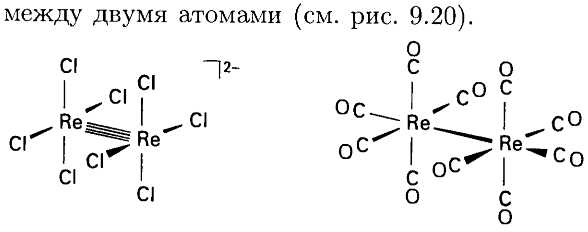
Четыре атома в основании пятикоординационного комплекса отклоняются от аксиального лиганда при изменении числа d-электронов центрального атома металла от шести до восьми.

13.11. Биядерные комплексы

В разд. 9.9 было показано, что возможно синтезировать соединения со связью металл — металл, причем порядок этой связи меняется от 1 до 4. Во многих случаях образование таких биядерных комплексов можно рассматривать как объединение двух фрагментов ML_n. Подобные представления могут быть использованы и при рассмотрении комплексов, в которых два атома металла находятся в разных степенях окисления и, в некоторых случаях, разделены между собой мостиковым лигандом.

а) Кратная связь металл — металл

Рентгеноструктурные исследования показали, что $[Re_2Cl_8]^{2-}$ имеет структуру, показанную на схеме (**10**). Поразительной особенностью является заслоненное расположение двух групп экваториальных лигандов Cl, а не заторможенная конформация, которая имела бы меньшее вандерваальсово отталкивание между двумя группами лигандов. Заслоненная конформация соответствует направленному («лицом к лицу») взаимодействию d_{xy}-орбиталей от каждого из двух атомов Re. Короткое расстояние Re–Re (2,24 Å) также указывает на присутствие δ-связей между двумя атомами (см. рис. 9.20).



10 $[Re_2Cl_8]^{2-}$ **11** $[Re_2(CO)_{10}]$

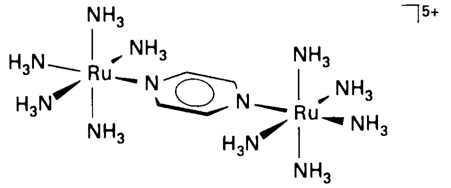
Другое доказательство присутствия δ-связи дает электронный переход при 15 000 см$^{-1}$ в ближней ИК области, который демонстрирует широкую колебательную структуру со средним интервалом 351 см$^{-1}$ (рис. 13.21). Структура была отнесена к $\delta^* \leftarrow \delta$-переходу[1]. Колебательное расщепление практически идентично с волновым числом валентных колебаний связи Re–Re, определенным из данных рамановской спектроскопии, что подтверждает отнесение полосы поглощения к фрагменту металл — металл в комплексе. Волновое число валентных колебаний на самом деле существенно больше, чем наблюдаемое в $Re_2(CO)_{10}$ (125 см$^{-1}$), который содержит только одинарную связь Re–Re (**11**).

Спектральные и структурные исследования свидетельствуют о наличии четверной связи рений — рений в $[Re_2Cl_8]^{2-}$.

б) Комплексы со смешанной валентностью атомов металла

Другим классом биядерных комплексов с интересными спектральными свойствами являются комплексы со смешанной валентностью, которые содержат одинаковые атомы металла в разных степенях окисления. Одним из первых и наиболее важных примеров был «ион Кройца—Таубе» $[(NH_3)_5Ru\text{-}pyz\text{-}Ru(NH_3)_5]^{5+}$ (**12**), где pyz — мостиковый лиганд пиразин. Эта формула ставит вопрос: являются ли два атома рутения локализованными атомами Ru(II) и Ru(III) или электрон существенно делокализован, давая два эквивалентных атома Ru в степени окисления +2,5. Проблема может быть выражена (но не решена) написанием волновой функции ψ' для Ru(II)-Ru(III) и другой волновой функции ψ'' для Ru(III)-Ru(II), тогда основное состояние характеризуется волновой функцией $\psi = c'\psi' + c''\psi''$. Значения $c' = 0$ или $c'' = 0$ соответ-

[1] *Cowman C. D., Gray H. B.*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 8177 (1973). Это, наверное, единственный спектроскопический переход, отраженный в детективном романе [Joseph Wambaugh, «The delta star». Bantam Books, New York, 1974].



12 $[Ru_2(NH_3)_{10}(pyz)]^{5+}$

ствуют полной локализации, а $|c'|^2 = |c''|^2$ соответствует полной делокализации.

Классификация соединений со смешанной валентностью, которая отражает разницу в силе взаимодействия, была предложена М. Б. Робином и П. Деем:

Класс I:	Полная локализация электронов
Класс II:	Промежуточный
Класс III:	Полная делокализация электронов

Класс III подразделяется на IIIA для димеров или кластеров металлов и IIIБ для неограниченно делокализованных твердых веществ. Классификация представлена в табл. 13.6.

Класс I включает большое число оксидов металлов и твердых сульфидов, которые весьма интересны с точки зрения степени окисления. Например, степень окисления свинца в Pb_3O_4 можно рассматривать как смесь двух обычных степеней окисления Pb(IV) и Pb(II). Как отмечено в табл. 13.6, соединения этого класса содержат ионы металла в поле лигандов различной симметрии или силы, и это является определенным структурным доказательством локализации степеней окисления (соответственно $|c'|^2 \gg |c''|^2$ или наоборот). Спектральные и магнитные свойства вблизи комнатной температуры характеризуют координационное окружение индивидуальных ионов.

Класс III включает случаи, когда образование связи металл — металл приводит к делокализации заряда ($|c'|^2 \approx |c''|^2$). Металлический проводник бронзового цвета Ag_2F, например, содержит слои связанных между собой атомов Ag, несущих положительный заряд, и относится к классу IIIБ. Напротив, Ta_6Cl_{15} содержит кластерные катионы состава $[Ta_6Cl_{12}]^{3+}$, с шестью эквивалентными атомами Ta. Дискретные кластеры этого вида относятся к классу IIIA. Твердое вещество является электрическим изолятором и внешне не похоже на металл.

Класс II включает соединения, для которых наблюдаются **межвалентные переходы**, при этом электрон переходит с валентной оболочки одного атома на валентную оболочку другого атома. Таким образом, они соответствуют переходам с переносом заряда металл — металл. Как в случае комплекса Кройца—Таубе, межвалентные переходы интенсивные, если есть подходящий мостиковый лиганд между двумя центрами. Если ионы металла не соединены мостиковым лигандом, переход может быть слишком слабым для наблюдения. Классический пример соединения этого типа — пигмент берлинская лазурь. Ее структура представляет собой кубическую решетку с ионами Fe^{2+}, октаэдрически координированными атомами C от лигандов CN^-, и ионами Fe^{3+}, октаэдрически окруженными атомами N лигандов. Мостиковый цианид обеспечивает канал для сильного межвалентного перехода и, как результат, синюю окраску. Магнитные свойства соединений класса II при комнатной температуре мало отличаются от свойств локализованных комплексов, но магнитные взаимодействия между позициями начинают проявляться при низкой температуре.

Таблица 13.6. Классификация Робина и Дея для полос межвалентных переходов (МП)

Класс I	*Класс II*	*Класс III*
M и M′ сильно отличаются, разные поля лигандов и т. д.	M и M′ в сходном окружении, но не эквивалентны	M и M′ неразличимы
Орбитали локализованы	Орбитали различимы, но полностью не локализованы	Орбитали делокализованы
Полосы МП имеют высокую энергию	Полосы МП находятся в видимой или ближней ИК области	Полосы в видимой или ближней ИК области
Электронные спектры соответствуют спектрам ионов, входящих в состав	Электронные спектры соответствуют видоизмененным спектрам входящих в состав ионов	Электронные спектры входящих в состав ионов неразличимы
Изолятор	Полупроводник	IIIA: обычно изолятор IIIБ: обычно металлический проводник
Магнитные свойства комплекса	Магнитные свойства изолированного комплекса, исключая низкие температуры	IIIA: магнитные свойства изолированного комплекса IIIБ: ферромагнетик или парамагнетик

Соединения со смешанными степенями окисления делят на три класса. В классе I различимы спектры разных ионов металла; соединения класса II содержат ионы металла с близкими энергиями и имеют интенсивную окраску; соединения класса III содержат полностью делокализованную связь металл — металл.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. Современная книга с разумной трактовкой и большим набором данных.

Smith D. W., «Ligand field theory and spectra». In: Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R. B. King, Vol. 4. Wiley, New York, 1994, pp. 1965–82.

Albright T. A., Burdett J. K., Whangbo M. H., Orbital interactions in chemistry. Wiley, New York, 1985. Хороший источник для изучения построения молекулярных орбиталей с помощью комбинации фрагментов.

Bersuker I., Electronic structure and properties of transition metal complexes. Wiley Interscience, New York, 1996. (Есть русский перевод более раннего издания: *Берсукер И. Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. Пер. с англ. — Л.: Химия, 1976.)

Figgis B.N., In: Comprehensive coordination chemistry, ed. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. C. McCleverty, Vol. 1. Pergamon, Oxford, 1987, p. 213.

Meyer T.J., «Excited state electron transfer». Prog. Inorg. Chem., **30**, 389 (1983).

Kettle S. F. A., Physical inorganic chemistry: a coordination approach. Oxford University Press, 1996.

УПРАЖНЕНИЯ

13.1 Напишите символы термов Рассела—Саундерса для состояний со следующими квантовыми числами угловых моментов (L, S): а) $(0, \frac{5}{2})$, б) $(3, \frac{3}{2})$, в) $(2, \frac{1}{2})$, г) $(1, 1)$.

13.2 Определите основной терм для каждого набора термов: а) ^1G, ^3F, ^3P, ^1P; б) ^3H, ^3P, ^5D, ^1I, ^1G; в) ^6S, ^4G, ^4P, ^2I.

13.3 Укажите термы Рассела—Саундерса для электронных конфигураций: а) $4s^1$, б) $3p^2$. Определите основной терм.

13.4 Определите, какой атом или ион соответствует конфигурации $3p^5$ и $4d^{10}$. Каков основной терм для каждого из них?

13.5 Определите основные термы для частиц B^+, Na, Ti^{2+} и Ag^+ в газовой фазе.

13.6 Свободный ион V^{3+} в газовой фазе имеет основной терм ^3F. Термы ^1D и ^3P лежат, соответственно, на 10 642 см$^{-1}$ и 12 920 см$^{-1}$ выше него. Энергии термов, выраженные в параметрах Рака, составляют: $E(^3F) = A - 8B$, $E(^3P) = A + 7B$, $E(^1D) = A - 3B + 2C$. Рассчитайте значения B и C для V^{3+}.

13.7 Напишите конфигурацию d-орбиталей и используйте диаграммы Танабе—Сугано (приложение 5) для определения основного терма: а) низкоспинового $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$; б) $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$; с) высокоспинового $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$.

13.8 Используя диаграммы Танабе—Сугано из приложения 5, оцените Δ_o и B для: а) $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ (поглощение при 8500, 15 400 и 26 000 см$^{-1}$); б) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (поглощение при 10 750, 17 500 и 28 200 см$^{-1}$).

13.9 Если октаэдрический комплекс Fe(II) имеет большую парамагнитную восприимчивость, каково обозначение основного состояния в соответствии с диаграммой Танабе—Сугано? Какие состояния участвуют в разрешенных по спину электронных переходах?

13.10 Спектр $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ содержит очень слабую полосу в красной области и две полосы средней интенсивности в видимой и ближней УФ области. Как можно интерпретировать эти переходы?

13.11 Объясните, почему $[FeF_6]^{3-}$ бесцветный, в то время как $[CoF_6]^{3-}$ окрашен, но имеет единственную полосу поглощения в видимой области.

13.12 Параметр Рака B составляет 460 см$^{-1}$ для $[Co(CN)_6]^{3-}$ и 615 см$^{-1}$ для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Обсудите природу связи с этими двумя лигандами и объясните разницу в нефелоауксетическом эффекте.

13.13 Приблизительно «октаэдрический» комплекс Co(III) с лигандами аммиаком и хлором дает две полосы с ε_{max} между 60 и 80 л/(моль·см), один слабый пик с $\varepsilon_{max} = 2$ л/(моль·см) и очень сильное поглощение при более высокой энергии с $\varepsilon_{max} = 2 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Что вы можете предположить о происхождении этих переходов?

13.14 Обычное бутылочное стекло почти бесцветно, когда свет проходит через стенки бутылки, но окрашено в зеленый цвет, если смотреть вдоль бутылки, когда свет проходит через толстый слой стекла. Окраска обусловлена присутствием ионов Fe^{3+} в силикатной матрице. Опишите переходы, обусловливающие окраску.

13.15 Ионы $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ имеют светлую голубовато-зеленую окраску, а хромат-ион CrO_4^{2-} — интенсивно-желтую. Охарактеризуйте природу переходов и объясните их относительные интенсивности.

13.16 Определите тип симметрии d_{z^2}-орбитали в тетрагональном комплексе с симметрией C_{4v}, например $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, где Cl находится на оси z. а) Какие орбитали будут изменять свою энергию на диаграмме молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса из-за π-взаимодействий с неподеленными парами лиганда Cl^-? б) Какие орбитали будут изменять свою энергию из-за того, что лиганд Cl^- не столь сильный σ-донор, как NH_3? в) Изобразите качественную диаграмму молекулярных орбиталей для комплекса с симметрией C_{4v}.

13.17 Рассмотрите диаграмму молекулярных орбиталей тетраэдрического комплекса (на основе рис. 7.13) и соответствующую конфигурацию d-орбиталей. Покажите, что фиолетовая окраска иона MnO_4^- не может соответствовать переходам поля лигандов.

13.18 Известно, что волновые числа двух переходов для MnO_4^- составляют 18 500 см$^{-1}$ и 32 200 см$^{-1}$; объясните, как оценить Δ_T из отнесения двух переходов с переносом заряда, если непосредственно Δ_T наблюдаться не может.

13.19 Берлинская лазурь была одним из первых синтетических пигментов. Она имеет общий состав $K[Fe_2(CN)_6]$, в котором каждый атом Fe(II) окружен шестью атомами углерода координированных цианидных лигандов, которые являются мостиковыми, причем к Fe(III) они координируются атомами азота. Отнесите интенсивные полосы поглощения при 15 000 и 25 000 см$^{-1}$.

13.20 Степень окисления M(II) не характерна для лантанидов, но ионы M(II) достаточно устойчивы для Sm^{2+}, Eu^{2+} и Yb^{2+}. Напишите f-электронные конфигурации для этих ионов. Используя для сопоставления табл. 13.1, установите для них основные термы.

ЗАДАНИЯ

13.1 Рассмотрите тригонально-призматический шестикоординационный комплекс ML_6 с симметрией D_{3h}. Используйте таблицы характеров для распределения d-орбиталей атома металла по типам симметрии. Предположите, что лиганды имеют те же самые углы относительно плоскости xy, что и в тетраэдрическом комплексе.

13.2 Спектры поглощения двух изомеров $[Co(en)_2Cl_2]^+$ показаны на рис. 13.22. Учитывая высокую симметрию *транс*-изомера, определите, какой из спектров относится к *цис*-, а какой к *транс*-изомеру. Считая, что отнесение правильное, предскажите спектр КД Λ-изомера *цис*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ путем сопоставления со спектром $[Co(en)_3]^{3+}$, показанным на рис. 13.14.

13.3 Соединения ванадия(IV) содержат группу V=O, которая четко отличима в спектре. Какова d-электронная конфигурация V(IV)? Наиболее симметричные среди таких комплексов VOL_5 имеют симметрию C_{4v} с атомом O на оси z. Какова симметрия пяти d-орбиталей в комплексах VOL_5? Сколько d–d-полос можно ожидать в спектрах этих комплексов? Полоса вблизи 24 000 см$^{-1}$ показывает колебательную структуру колебаний V=O, что подразумевает орбиталь, участвующую в связи V=O. К какому d–d-переходу это относится? [*Ballhausen C. J., Gray H. B.*, Inorg. Chem., **1**, 111 (1962).]

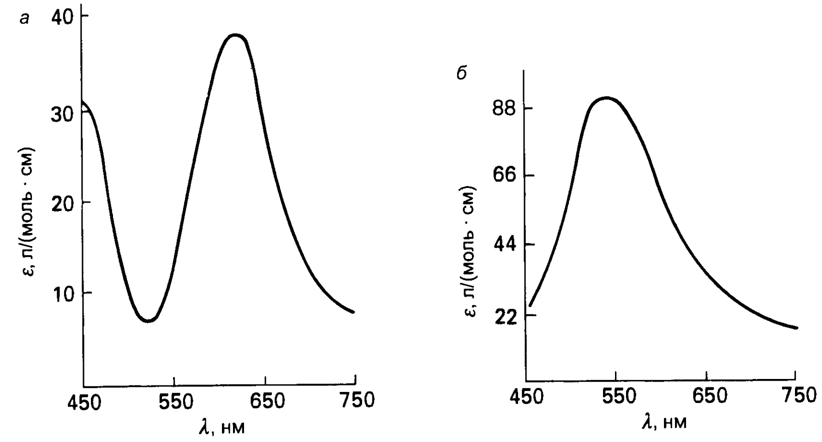


Рис. 13.22. Спектры поглощения двух изомеров $[Co(en)_2Cl_2]^+$.

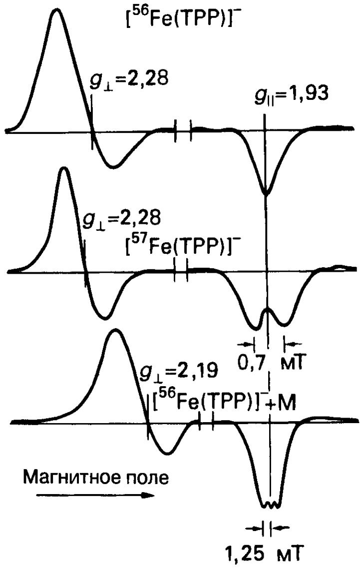


Рис. 13.23. Спектры ЭПР аниона, образующегося при восстановлении квадратного комплекса тетрафенилпорфиринжелеза $[Fe(TPP)]^-$ (меченого $[^{57}Fe(TPP)]^-$ и $[Fe(TPP)]^-$) в присутствии избытка пиридина.

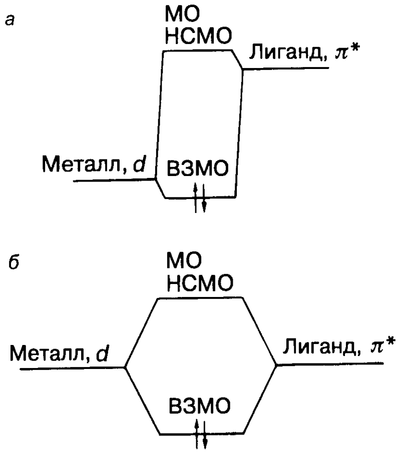


Рис. 13.24. Представление орбиталей, участвующих в переходах ПЗМЛ для случаев, когда энергия π^*-орбиталей лиганда варьируется относительно энергии d-орбиталей металла. См. задание 13.6.

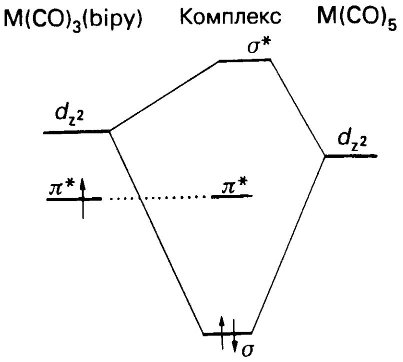


Рис. 13.25. Упрощенная диаграмма МО для комплекса со связью M—M, образованного комбинацией фрагмента $M(CO)_5$ с фрагментом $M'(CO)_3(phen)$, содержащим π-акцепторный лиганд. См. задание 13.7.

13.4 На рис. 13.23 показаны спектры ЭПР аниона, образующегося при восстановлении квадратного комплекса тетрафенилпорфиринжелеза $[Fe(TPP)]^-$ (меченого $[^{57}Fe(TPP)]^-$ и $[Fe(TPP)]^-$) в присутствии избытка пиридина. Объясните вид наблюдаемых спектров. [*Srivatsa G. S.*, *Sawyer D. T.*, *Boldt N. J.*, *Bocian D. F.*, Inorg. Chem., **24**, 2123 (1985).]

13.5 Соединение $Ph_3Sn\text{-}Re(CO)_3(t\text{-}BuDAB)$ (t-BuDAB = R—N=CH—CH=N—R, где R — третбутильный радикал) имеет ПЗМЛ полосу металл — дииминовый лиганд как низшую по энергии перехода в этом спектре. Облучение частотой этой полосы дает радикал $\cdot Re(CO)_3(t\text{-}BuDAB)$ как продукт фотолиза. Спектр ЭПР показывает широкое сверхтонкое расщепление на ядрах ^{14}N и ^{1}H. Радикал рассматривают как комплекс анион-радикала DAB с Re(I). Объясните аргументы. [*Stufkens D. J.*, Coord. Chem. Rev., **104**, 39 (1990).]

13.6 Как было отмечено, полосы ПЗМЛ могут быть опознаны по чувствительности энергии перехода к полярности растворителя (поскольку возбужденное состояние более полярно, чем основное). Две упрощенные диаграммы молекулярных орбиталей показаны на рис. 13.24. Для случая **а** π-уровень лигандов выше, чем уровень d-орбиталей металла. В случае **б** уровень d-орбиталей металла и энергия орбиталей лиганда одинаковы. Какая из двух полос ПЗМЛ будет более чувствительна к полярности растворителя? Оба эти случая реализуются в $[W(CO)_4(phen)]$ и $[W(CO)_4(^iPr\text{-}DAB)]$, где DAB = 1,4-диаза-1,3-бутадиен, соответственно. [*Servas P.S.*, *van Dijk H.C.*, *Snoeck T.L.*, *Stufkens D.J.*, *Oskam A.*, Inorg. Chem., **24**, 4494 (1985).] Объясните ПЗ характер перехода как функцию степени осуществления дативной связи от металла к лигандам.

13.7 На рис. 13.25 показана упрощенная схема взаимодействия фрагмента $M(CO)_5$ с $M'(CO)_3(bipy)$. Связь M—M для простоты представлена взаимодействием d_{z^2}-орбиталей M и M′. В спектре $[(CO)_5ReRe(CO)_3(phen)]$ присутствует интенсивная полоса в видимой области ($18\,940\,см^{-1}$), а вторая полоса подобной интенсивности в ближней ультрафиолетовой области ($28\,570\,см^{-1}$). Предложите отнесение. [*Stufkens D.J.*, Coord. Chem. Rev., **104**, 39 (1990).]

13.8 Предскажите число линий в спектре ЭПР бис(бензо)ванадия(0), который дает распространенный изотоп ^{51}V ($I = \frac{7}{2}$), составляющий 99,8%. Объясните интерпретацию спектра, данную в [*Mattar S.M.*, *Ozin G.A.*, J. Chem. Phys., **90**, 1037 (1986)].

14 МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *d*-МЕТАЛЛОВ

В гл. 6 были рассмотрены некоторые факторы, влияющие на скорость переноса электрона, в гл. 7 обсуждалось различие между лабильными и инертными комплексами. Затем многие особенности реакционной способности были интерпретированы с точки зрения механизмов реакций. В данной главе более подробно рассмотрены экспериментальные методы, которые используются для изучения пути протекания реакции, и на этой базе представлен более глубокий анализ механизмов реакций с участием комплексных соединений *d*-металлов. Поскольку механизм редко бывает установлен полностью, всегда следует иметь в виду и другие возможные пути реакции, согласующиеся с экспериментальными данными. В первой части этой главы дана классификация механизмов реакций, рассмотрены их различные стадии и детали образования активированного комплекса. Затем эти теоретические положения использованы для описания принятых в настоящее время механизмов для реакций замещения и окислительно-восстановительных реакций с участием комплексных соединений.

В предыдущих главах было показано значение взаимосвязи термодинамики и кинетики для определения результата неорганических реакций. Понимание механизмов реакций особенно полезно в тех случаях, когда доминируют кинетические факторы. В этой главе обсуждаются методы исследования реакций с участием комплексных соединений *d*-металлов. Реакции замещения лигандов и окислительно-восстановительные реакции были первыми двумя тщательно изученными классами реакций, поэтому им уделено основное внимание. Будет показано, что существует еще много неясностей в деталях механизмов неорганических реакций. Однако кинетические измерения совместно со стереохимическими и другими экспериментальными данными обеспечивают надежные доказательства для механизмов многих реакций.

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ

Реакция замещения лиганда — это реакция, в которой одно основание Льюиса замещает другое у кислоты Льюиса:

$$Y + M{-}X \longrightarrow M{-}Y + X$$

Этот класс реакций включает реакции образования комплексов, в которых **уходящая группа** (замещаемое основание X) является молекулой раствори-

теля, а **входящая группа** (замещающее основание Y) — каким-либо другим лигандом. Примером может служить замещение воды на лиганд Cl^-:

$$[Co(OH_2)_6]^{2+} + Cl^- \longrightarrow [Co(OH_2)_5Cl]^+ + H_2O$$

Большинство реакций, рассматриваемых в этой главе, протекают в воде, в этих случаях растворитель не указывается.

14.1. Реакционная способность: примеры и некоторые закономерности

В разд. 7.7 было показано, что константы равновесия реакций замещения могут быть использованы для классификации лигандов по их силе как оснований Льюиса. Однако может быть установлен другой порядок, если размещать основания по *скоростям*, с которым они замещают лиганды у центрального атома металла в комплексе. Таким образом, для анализа кинетики можно заменить равновесную концепцию основности на кинетическую концепцию **нуклеофильности** (от греческого «любовь к ядру»). Под нуклеофильностью понимают скорость атаки комплекса данным основанием Льюиса относительно скорости атаки стандартным основанием. Переход от обсуждения равновесия к анализу кинетики подчеркивает трактовка лигандного замещения как **нуклеофильного замещения**.

Ранее уже отмечалось, что скорости реакций замещения охватывают очень широкий интервал величин и что в их распределении есть определенные закономерности (разд. 7.8). Например, аквакомплексы ионов металлов 1, 2 и 12-й групп, ионы лантанидов и некоторых 3*d*-металлов, особенно в низких степенях окисления, имеют времена полупревращения порядка наносекунд. На-

Таблица 14.1. Временна́я шкала типичных химических и физических процессов

Временна́я шкала[a]	*Процесс*	*Пример*
10^2 с	Лигандный обмен (инертный комплекс)	$[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ — H_2O (~ 10^8 с)
60 с	Лигандный обмен (инертный комплекс)	$[V(OH_2)_6]^{3+}$ — H_2O (50 с)
1 мс	Лигандный обмен (лабильный комплекс)	$[Pt(OH_2)_4]^{2+}$ — H_2O (0,4 мс)
1 мкс	Межвалентный перенос заряда	$(H_3N)_5Ru^{II}{-}N\bigcirc N{-}Ru^{III}(NH_3)_5$ (0,5 мкс)
1 нс	Лигандный обмен (лабильный комплекс)	$[Ni(OH_2)_5py]^{2+}$ (1 нс)
10 пс	Ассоциация лиганда	$Cr(CO)_5$ + ТГФ
1 пс	Время вращения в жидкости	CH_3CN (10 пс)
1 фс	Молекулярные колебания	Валентные колебания Sn−Cl (300 фс)

[a] Приблизительное время при комнатной температуре.

против, времена полупревращения длятся годами для комплексов тяжелых d-металлов в высших степенях окисления, например Ir(III) или Pt(IV). Наблюдаются и промежуточные величины времен полупревращения. Два примера: $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ имеет время полупревращения порядка миллисекунд, а в $[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ вода как лиганд может существовать несколько минут, прежде чем заместится более сильным основанием. Временна́я шкала реакций представлена в табл. 14.1.

Другие лиганды, кроме уходящей и входящей групп, могут также оказывать существенное влияние на скорость реакции[1]. Для квадратных комплексов оказывается, что наиболее сильные нуклеофилы ускоряют реакцию, если занимают *транс*-положение (T) по отношению к уходящей группе. Таким образом, влияния X, Y и T взаимосвязаны, и, зная, как лиганд влияет на скорость в роли Y, обычно можно предсказать его влияние в роли X или T.

Нуклеофильность входящей группы — это мера относительной скорости ее атаки на комплекс в реакции нуклеофильного замещения.

14.2. Классификация механизмов

Механизм реакции — это последовательность элементарных стадий, посредством которых протекает реакция. Когда механизм установлен, внимание переключается на детали процесса активации стадии, лимитирующей скорость процесса. В некоторых случаях механизм в целом не установлен полностью, и доступна только информация о стадии, определяющей скорость процесса.

а) Ассоциация, диссоциация и взаимный обмен

Первая стадия кинетического анализа реакции состоит в изучении зависимости ее скорости от концентрации реагентов. Эти исследования приводят к установлению **закона скорости**, т. е. дифференциального уравнения, определяющего зависимость скорости от концентраций реагентов и продуктов. Например, тот факт, что скорость образования $[Ni(OH_2)_5(NH_3)]^{2+}$ из $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ пропорциональна концентрации как NH_3, так и $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$, предполагает, что реакция является реакцией первого порядка по каждому из двух реагентов и общий закон скорости имеет вид[2]:

$$\text{Скорость} = k[Ni(OH_2)_6^{2+}][NH_3] \qquad (1)$$

В простых реакционных схемах самая медленная стадия реакции определяет общую скорость реакции и закон скорости и называется **скоростьопределяющей стадией**, или **лимитирующей стадией**. Однако, в общем случае, все

[1] В англоязычной литературе такие лиганды, не участвующие напрямую в реакции, называют лигандами-«наблюдателями» (spectator ligands). В русской научной литературе этот термин не принят. — (*Прим. ред.*)

[2] В уравнениях закона скорости опущены квадратные скобки, относящиеся к химическим формулам комплексов, используемые квадратные скобки обозначают молярные концентрации.

стадии реакции вносят свой вклад в закон скорости и влияют на общую скорость. Таким образом, установление закона скорости наряду с исследованиями в области стереохимии и с помощью меченых атомов дают возможность раскрыть механизм реакции.

Выделяют три главных типа механизмов реакций. **Диссоциативный механизм**, обозначаемый D, — это последовательность реакций, в которой при отщеплении уходящей группы образуется промежуточное соединение с меньшим координационным числом:

$$ML_nX \longrightarrow ML_n + X \quad \text{затем} \quad ML_n + Y \longrightarrow ML_nY$$

Здесь ML_n (атом металла и любые лиганды) — подлинное промежуточное соединение, которое, в принципе, можно выделить. Например, предполагают, что при реакции замещения между гексакарбонилвольфрамом (d^6, 18-электронный комплекс) и фосфином сначала происходит отщепление CO от комплекса

$$W(CO)_6 \longrightarrow W(CO)_5 + CO$$

с последующей координацией фосфина:

$$W(CO)_5 + PPh_3 \longrightarrow W(CO)_5PPh_3$$

В условиях, при которых эту реакцию проводят в лаборатории, промежуточный продукт быстро захватывает молекулу эфира-растворителя (например, тетрагидрофурана), образуя $[W(CO)_5(\text{ТГФ})]$. Этот комплекс, в свою очередь, превращается в фосфиновый продукт, скорее всего по второму диссоциативному процессу. Профили реакций в обобщенной форме представлены на рис. 14.1,**а**.

Ассоциативный механизм, обозначаемый A, включает стадию, в которой образуется промежуточный продукт с бо́льшим координационным числом, чем у исходного комплекса (рис. 14.1,**в**):

$$ML_nX + Y \longrightarrow ML_nXY \quad \text{затем} \quad ML_nXY \longrightarrow ML_nY + X$$

Промежуточный продукт ML_nXY, в принципе, может быть выделен. Этот механизм играет важную роль во многих реакциях квадратных d^8-комплексов Pt(II), Pd(II) и Ir(I). Характерный пример — обмен $^{14}CN^-$ с лигандами в квадратном комплексе $[Ni(CN)_4]^{2-}$. На первой стадии происходит координация лиганда к комплексу

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + {}^{14}CN^- \longrightarrow [Ni(CN)_4({}^{14}CN)]^{3-}$$

Потом лиганд отщепляется:

$$[Ni(CN)_4({}^{14}CN)]^{3-} \longrightarrow [Ni(CN)_3({}^{14}CN)]^{2-} + CN^-$$

Радиоактивная метка углерода-14 позволяет следить за этой реакцией. Промежуточный комплекс $[Ni(CN)_5]^{3-}$ был обнаружен и выделен.

Скорости реакций ассоциативного замещения в квадратных комплексах Pt(II), Pd(II) и Ir(I) для различных нуклеофилов располагаются в последовательности

$$Y: \quad H_2O < Cl^- < I^- < H^- < PR_3 < CO,\ CN^-$$

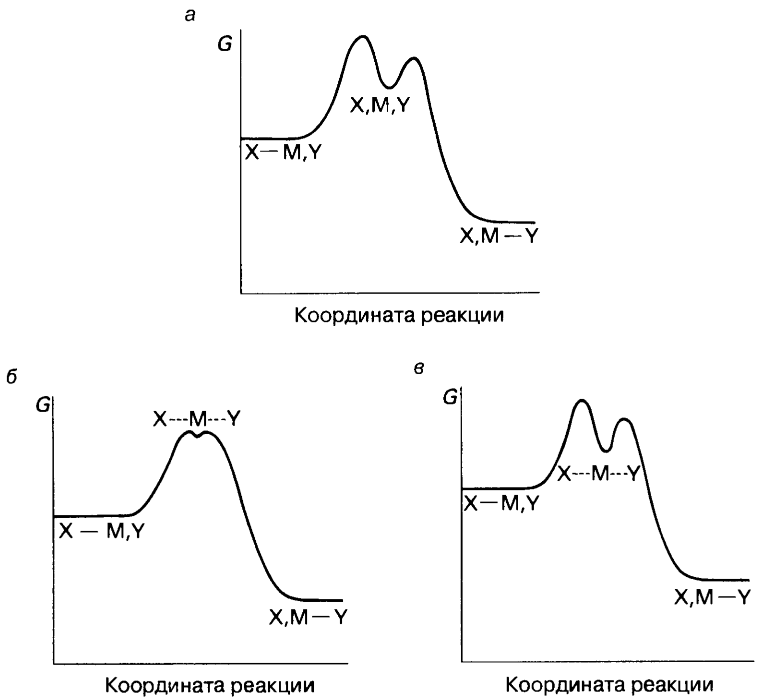


Рис. 14.1. Реакционные профили для различных механизмов реакций: **а** — диссоциативный D; **б** — взаимный обмен I; **в** — ассоциативный A. Реальные промежуточные вещества существуют для случаев **а** и **в**, но не для **б**.

«Хорошая» входящая группа (хороший нуклеофил) является «плохой» (нелабильной) уходящей группой, поэтому в зависимости скорости от природы уходящей группы наблюдается обратная последовательность:

$$\mathrm{X:}\qquad \mathrm{CN^-, CO < PR_3 < H^- < I^- < Cl^- < H_2O}$$

Реакция замещения по **механизму взаимного обмена**, обозначаемому I (рис. 14.1, **б**), протекает в одну стадию:

$$\mathrm{ML}_n\mathrm{X} + \mathrm{Y} \longrightarrow \mathrm{X}\cdots\mathrm{ML}_n\cdots\mathrm{Y} \longrightarrow \mathrm{ML}_n\mathrm{Y} + \mathrm{X}$$

Уходящая и входящая группы обмениваются в течение одной стадии, образуя активированный комплекс, но не образуя промежуточный продукт. Обменный механизм характерен для многих реакций шестикоординационных комплексов.

Отличие между механизмами A и I зависит от того, достаточно ли долго существует промежуточный продукт, чтобы его можно было обнаружить. Один из способов доказательства — выделение промежуточного продукта в другой родственной реакции или при других условиях. Если есть основания считать, что в реальных условиях химической реакции может существовать относительно долгоживущее промежуточное соединение, то вероятен путь A. Например, синтез первого тригонально-бипирамидального комплекса Pt(II) $[\mathrm{Pt(SnCl_3)_5}]^{3-}$

указывает, что пятикоординационные комплексы платины могут играть роль в реакциях замещения квадратных амминных комплексов Pt(II). Подобным образом, обнаружение $[\mathrm{Ni(CN)_5}]^{3-}$ в растворах спектроскопическими методами и его выделение в кристаллическом состоянии поддерживают точку зрения, что он участвует в обмене лигандов $\mathrm{CN^-}$ в квадратном тетрацианоникелат(II)-ионе.

Второе указание на существование промежуточного соединения — это стереохимические изменения, которые предполагают, что время жизни промежуточного соединения достаточно велико, чтобы произошла необходимая перестройка. Так, в реакциях замещения некоторых квадратных фосфиновых комплексов Pt(II) наблюдалась *цис–транс*-изомеризация, в противоположность обычному сохранению конфигурации. Это различие предполагает, что время существования тригонально-бипирамидальной формы достаточно велико, чтобы мог произойти обмен между экваториальным и аксиальным лигандами.

Прямое спектроскопическое обнаружение промежуточного продукта и, следовательно, вывод, что механизм A более вероятен, чем I, возможно, если он накапливается в значительном количестве. Такое прямое доказательство, однако, требует высокой стабильности промежуточного продукта с подходящими спектральными характеристиками и пока еще не получено для комплексов Pt(II).

Механизм реакций нуклеофильного замещения — это последовательность элементарных стадий, посредством которых протекает реакция. Выделяют три типа таких механизмов: ассоциативный, диссоциативный и взаимный обмен. Ассоциативный механизм отличается от обменного тем, что промежуточный продукт имеет относительно большое время жизни. Хороший нуклеофил обычно является нелабильной уходящей группой.

б) Лимитирующая стадия

В этом разделе рассматривается лимитирующая стадия и детали ее протекания. Стадия называется **ассоциативной** и обозначается a, если ее скорость сильно зависит от природы входящей группы. Примеры можно найти среди реакций квадратных d^8-комплексов Pt(II), Pd(II) и Au(III), в их числе

$$[\mathrm{Pt(dien)Cl}]^+ + \mathrm{I^-} \rightarrow [\mathrm{Pt(dien)I}]^+ + \mathrm{Cl^-}$$

Было найдено, например, что замена $\mathrm{I^-}$ на $\mathrm{Br^-}$ уменьшает константу скорости на порядок. Экспериментальные исследования реакций замещения в квадратных комплексах подтверждают точку зрения, что лимитирующей стадией этого процесса является ассоциация.

Сильное влияние Y на ассоциативную лимитирующую стадию указывает, что активированный комплекс должен включать достаточно прочную связь с Y. Реакция с ассоциативным механизмом (A) называется ассоциативно активируемой, если лимитирующей стадией является присоединение Y к исходному реагенту $\mathrm{ML}_n\mathrm{X}$. Реакция с диссоциативным механизмом (D) называется ассоциативно активируемой (a), если лимитирующей стадией является присоединение Y к промежуточному продукту ML_n. Реакция по механизму взаимного

обмена (I) называется ассоциативно активируемой, если скорость образования активированного комплекса зависит от скорости образования новой связи $Y \cdots M$.

Лимитирующая стадия называется **диссоциативной** и обозначается d, если скорость практически не зависит от природы Y. Эта категория включает некоторые классические примеры лигандного замещения в октаэдрических комплексах d-металлов, в том числе

$$[Ni(OH_2)_6]^{2+} + NH_3 \rightarrow [Ni(OH_2)_5(NH_3)]^{2+} + H_2O$$

Было найдено, что замена NH_3 на пиридин в этой реакции изменяет скорость всего лишь на несколько процентов.

Слабая зависимость от Y для диссоциативно активируемых процессов указывает, что скорость образования активированного комплекса определяется в значительной степени скоростью, с которой разрывается связь с уходящей группой X. Реакции с ассоциативным механизмом (A) могут быть диссоциативно активируемыми (d) в том случае, если отщепление X из интермедиата YML_nX является лимитирующей стадией. Реакции с диссоциативным механизмом (D) являются диссоциативно активируемыми, если лимитирующая стадия состоит в первоначальном отщепление X из реагента ML_nX. Для механизма взаимного обмена (I) диссоциативная активация проявляется в том случае, если скорость образования активированного комплекса зависит от скорости разрыва связи $M \cdots X$.

Лимитирующая стадия может быть ассоциативной или диссоциативной в соответствии с зависимостью ее скорости от природы входящей группы.

ЗАМЕЩЕНИЕ В КВАДРАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ

Выяснение механизма замещения в квадратных комплексах часто усложняется появлением альтернативных путей реакции. Например, если реакция

$$[Pt(dien)Cl]^+ + I^- \rightarrow [Pt(dien)I]^+ + Cl^-$$

имеет первый порядок по комплексу и не зависит от концентрации I^-, тогда скорость реакции будет равна $k_1[Pt(dien)Cl^+]$. Однако, если возможен другой путь, по которому реакция имеет общий второй порядок (первый порядок по комплексу и первый порядок по входящей группе), тогда закон скорости будет иметь вид $k_2[Pt(dien)Cl^+][I^-]$. Если обе реакции протекают с сопоставимыми скоростями, закон скорости имеет вид

$$\text{Скорость} = (k_1 + k_2[I^-])[Pt(dien)Cl^+] \quad (2)$$

Экспериментальные доказательства такого закона скорости следуют из исследования замещения в присутствии избытка ионов I^-, когда закон скорости приобретает псевдопервый порядок:

$$\text{Скорость} = k_{\text{набл}}[Pt(dien)Cl^+] \qquad k_{\text{набл}} = k_1 + k_2[I^-] \quad (3)$$

График зависимости наблюдаемой константы псевдопервого порядка от концентрации I^- дает k_2 как наклон линии и k_1 как отрезок, отсекаемый на оси ординат.

14.3. Нуклеофильность входящей группы

Сначала будет рассмотрен путь, который приводит к реакции второго порядка и проанализировано изменение скорости реакции в зависимости от природы входящей группы Y. Реакционная способность Y (например, I^- в приведенной выше реакции) может быть выражена через **параметр нуклеофильности** n_{Pt}:

$$n_{Pt} = \lg \frac{k_2(Y)}{k_2^\circ} \quad (4)$$

где $k_2(Y)$ — константа скорости реакции второго порядка

$$\textit{транс}\text{-}[Pt(py)_2Cl_2] + Y \longrightarrow \textit{транс}\text{-}[Pt(py)_2ClY]^+ + Cl^-$$

а k_2° — константа скорости той же реакции с нуклеофилом сравнения — метанолом. Входящая группа является сильным нуклеофилом, или имеет высокую нуклеофильность, если значение n_{Pt} велико.

В табл. 14.2 приведены некоторые значения n_{Pt}. Поразительная особенность этих данных состоит в том, что, хотя входящие группы, представленные в таблице, достаточно просты, константы скорости меняются на девять порядков. Вторая особенность этих данных — то, что нуклеофильность входящих групп по отношению к Pt коррелирует с основностью мягких оснований Льюиса: $Cl^- < I^-$, $O < S$ и $NH_3 < PR_3$.

Таблица 14.2. Значения n_{Pt} для ряда нуклеофилов

Нуклеофил	*Донорный атом*	n_{Pt}
Cl^-	Cl	3,04
C_6H_5SH	S	4,15
CN^-	C	7,00
$(C_6H_5)_3P$	P	8,79
CH_3OH	O	0
I^-	I	5,42
NH_3	N	3,06

Параметр нуклеофильности определяется через скорости реакций определенного платинового комплекса. При изменении состава комплекса обнаруживается, что скорости реакций демонстрируют различную чувствительность к природе входящей группы. Для того чтобы отразить этот диапазон чувствительности, можно преобразовать уравнение (4) в

$$\lg k_2(Y) = n_{Pt}(Y) + C \quad (5)$$

где $C = \lg k_2^\circ$. Далее нужно рассмотреть аналогичное замещение в комплексе вида $[PtL_3X]$:

$$[PtL_3X] + Y \rightarrow [PtL_3Y] + X$$

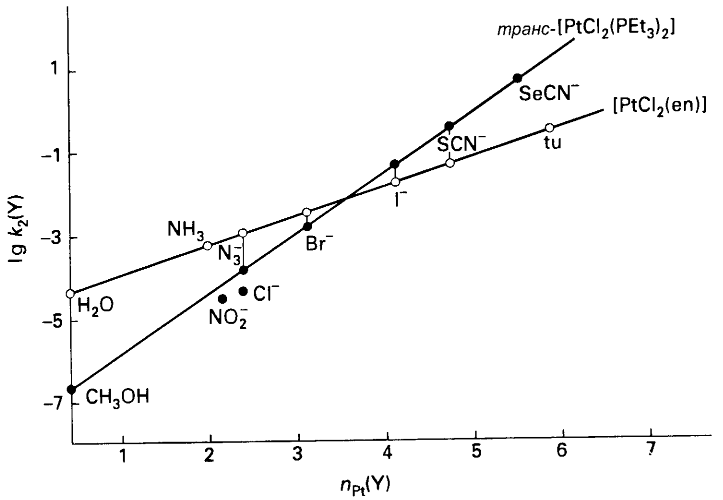


Рис. 14.2. Наклон прямой линии, полученной из зависимости $\lg k_2(\mathrm{Y})$ от нуклеофильного параметра $n_{\mathrm{Pt}}(\mathrm{Y})$ для серии лигандов, служит мерой чувствительности комплекса к нуклеофильности входящей группы (tu — тиомочевина).

Относительные скорости этих реакций могут быть выражены через тот же параметр нуклеофильности n_{Pt}, если заменить уравнение (5) на

$$\lg k_2(\mathrm{Y}) = S n_{\mathrm{Pt}}(\mathrm{Y}) + C \qquad (6)$$

Параметр S, который характеризует чувствительность скорости реакции к параметру нуклеофильности, называется **фактором нуклеофильного различения**. Из рис. 14.2 видно, что прямая линия, полученная из зависимости $\lg k_2(\mathrm{Y})$ от n_{Pt} для реакций Y с *транс*-$[Pt(PEt_3)_2Cl_2]$, имеет больший наклон, чем такая же линия для реакций с *цис*-$[Pt(en)Cl_2]$. Следовательно, S больше для первой реакции, что указывает на бóльшую чувствительность скорости реакции к изменениям в нуклеофильности входящей группы.

Некоторые значения S даны в табл. 14.3. Отметим, что величина S во всех случаях близка к 1, таким образом, все комплексы достаточно чувствительны к n_{Pt}. Именно такое поведение и предполагалось для ассоциативных реакций. С другой стороны, стоит отметить, что большие значения S характерны для комплексов платины с мягкими основаниями в качестве лигандов.

Таблица 14.3. Факторы нуклеофильного различения

	S
транс-$[Pt(PEt_3)_2Cl_2]$	1,43
транс-$[Pt(py)_2Cl_2]$	1,00
$[Pt(en)Cl_2]$	0,64
$[Pt(dien)Cl]^+$	0,65

Нуклеофильность входящей группы выражается через параметр нуклеофильности, определяемый скоростью реакции замещения выбранного квадратного комплекса платины. Чувствительность других комплексов платины к изменению входящей группы выражается с помощью фактора нуклеофильного различения.

Пример 14.1. ***Использование параметра нуклеофильности.***

Константа скорости реакции второго порядка I^- с *транс*-$[Pt(CH_3)(PEt_3)_2Cl]$ в метаноле при 30°C составляет 40 л/(моль · с). Соответствующая реакция с N_3^- имеет $k_2 = 7{,}0$ л/(моль · с). Определите S и C, если n_{Pt} составляет 5,42 и 3,58 соответственно для двух нуклеофилов.

Ответ. Подставляя два значения n_{Pt} в уравнение (5), получаем:

$$1{,}60 = 5{,}42S + C \quad (\text{для } I^-)$$

$$0{,}85 = 3{,}58S + C \quad (\text{для } N_3^-)$$

Совместное решение этих уравнений дает значения $S = 0{,}41$ и $C = -0{,}61$. Величина S невелика, т. е. этот комплекс не очень чувствителен к природе нуклеофила. Недостаток чувствительности связан с большим значением C, что соответствует большой константе скорости и, следовательно, высокой реакционной способности комплекса. Как правило, высокая реакционная способность коррелирует с низкой селективностью.

Вопрос 14.1. Рассчитайте константу скорости реакции второго порядка того же комплекса с NO_2^-, для которого $n_{\mathrm{Pt}} = 3{,}22$.

14.4. Строение активированного комплекса

Тщательные исследования изменения скоростей реакций квадратных комплексов в зависимости от состава реагирующего комплекса и условий проведения реакции проливают свет на формы активированного комплекса. Они также подтверждают, что замещение почти всегда имеет ассоциативную лимитирующую стадию.

а) *транс*-Влияние

Лиганды-«наблюдатели» T, находящиеся в *транс*-положении к уходящей группе, влияют на скорость замещения. Это явление называется ***транс*-влиянием**. Если T сильный σ-донор или π-акцептор, то он значительно ускоряет замещение лиганда, находящегося в *транс*-положении к нему (табл. 14.4):

Для T σ-донора: $OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < CN^-, CO, CH_3^- < I^- < SCN^- < PR_3 < H^-$

Для T π-акцептора: $Br^- < I^- < NCS^- < NO_2^- < CN^- < CO, C_2H_4$

Эти последовательности приблизительно соответствуют порядку увеличения перекрывания (σ или π) орбиталей лиганда с $5d$-орбиталями Pt, и чем больше перекрывание, тем больше *транс*-влияние. Следует отметить, что те же самые факторы вносят вклад в сильное расщепление полем лигандов.

Таблица 14.4. Влияние *транс*-лиганда в реакциях *транс*-$[Pt(PEt_3)_2LCl]$

L	k_1, c^{-1}	k_2, *л/(моль · с)*
CH_3^-	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$6{,}7 \cdot 10^{-2}$
$C_6H_5^-$	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
Cl^-	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$4{,}0 \cdot 10^{4}$
H^-	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	4,2
PEt_3	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	3,8

Пример 14.2. ***Использование транс-влияния в синтезе.***

Учитывая *транс*-влияние, предложите пути синтеза *цис*- и *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, исходя из $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и $[PtCl_4]^{2-}$.

Ответ. Реакция $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ с HCl приводит к образованию $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$. Поскольку *транс*-влияние Cl^- больше, чем NH_3, реакция замещения будет преимущественно происходить в *транс*-положении к Cl^-, и дальнейшее действие HCl дает *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Когда исходным комплексом служит $[PtCl_4]^{2-}$, его реакция с NH_3 приводит сначала к $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$, второй стадией будет замещение одного из двух *транс*-лигандов Cl^- с образованием *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

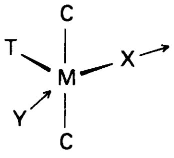
Вопрос 14.2. Даны исходные реагенты: PPh_3, NH_3 и $[PtCl_4]^{2-}$; предложите эффективные пути получения *цис*- и *транс*-$[Pt(NH_3)(PPh_3)Cl_2]$.

Явная корреляция силы *транс*-влияния с нуклеофильностью входящей группы и лабильностью уходящей группы дает информацию о строении активированного комплекса. Во-первых, нужно отметить, что два *цис*-лиганда, не участвующие в обмене («наблюдатели»), мало влияют на скорость замещения. Кроме того, если находящиеся в *транс*-положении входящий и уходящий лиганды сходным образом влияют на скорость реакции, можно предполагать, что активированный комплекс имеет тригонально-бипирамидальную структуру. В этой модели существуют две неэквивалентные позиции одного типа (аксиальные положения, занимаемые двумя *цис*-лигандами) и три другого типа (экваториальные положения, занимаемые лигандами X, Y и T).

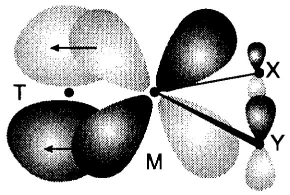
Процесс, который может происходить, когда Y атакует исходный комплекс с одной стороны плоскости, а X вынужден уходить с другой стороны, показан на схеме (**1**)[1]. Лиганды π-акцепторного типа могут способствовать нуклеофильной атаке на *d*-металл частичным смещением *d*-электронной плотности от него (**2**).

Лиганды, являющиеся сильными σ-донорами или π-акцепторами, существенно ускоряют процесс замещения лиганда, расположенного в *транс*-положении к ним.

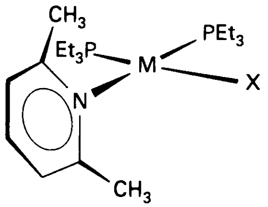
[1] Отметим, что стереохимия совершенно другая, когда центральным атомом является элемент *p*-блока, например Si(IV) или P(V), поскольку тогда лиганд уходит из аксиальной позиции.



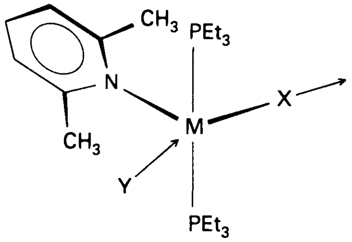
1



2



3



4

б) Стерические эффекты

Стерические затруднения у реакционного центра обычно замедляют ассоциативные реакции и способствуют диссоциативным реакциям. Объемные группы могут блокировать атаку нуклеофилов, а уменьшение координационного числа в диссоциативной реакции снижает лигандное отталкивание.

Константы скоростей для гидролиза комплексов *цис*-$[PtL(PEt_3)_2Cl]$ (замещение Cl^- на H_2O) при 25°C иллюстрируют это положение:

L	пиридин	2-метилпиридин	2,6-диметилпиридин
k, c^{-1}	$8 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$

Метильные группы, находящиеся по соседству с донорным атомом N, значительно уменьшают скорость. В комплексе с 2-метилпиридином они блокируют позиции или выше, или ниже плоскости. В комплексе с 2,6-диметилпиридином они закрывают позиции и выше, и ниже плоскости комплекса (**3**). Таким образом, в этом ряду метильные группы все сильнее мешают атаке H_2O. Эффект меньше, если L располагается в *транс*-положении к Cl^-. Это отличие объясняется тем, что метильные группы находятся дальше от входящей и уходящей групп в тригонально-бипирамидальном активированном комплексе, если пиридиновый лиганд находится в экваториальной плоскости (**4**).

Стерические затруднения у реакционного центра обычно замедляют ассоциативные реакции и способствуют диссоциативным реакциям.

в) Стереохимия

Более глубокое понимание природы активированного комплекса было достигнуто в результате наблюдения, что замещение в квадратных комплек-

сах сохраняет исходную геометрию, т. е. *цис*-комплекс дает *цис*-продукт, *транс*-комплекс — *транс*-продукт. Такое поведение объясняется образованием приблизительно тригонально-бипирамидального активированного комплекса с входящей, уходящей и *транс*-группой в экваториальной плоскости. Стереохимия реакции показана на рис. 14.3. Обмен местами *цис*-лиганда с лигандом T в экваториальной плоскости возможен только в том случае, если время жизни интермедиата достаточно велико для стерической подвижности. Это значит, что образуется долгоживущий ассоциативный (*A*) интермедиат.

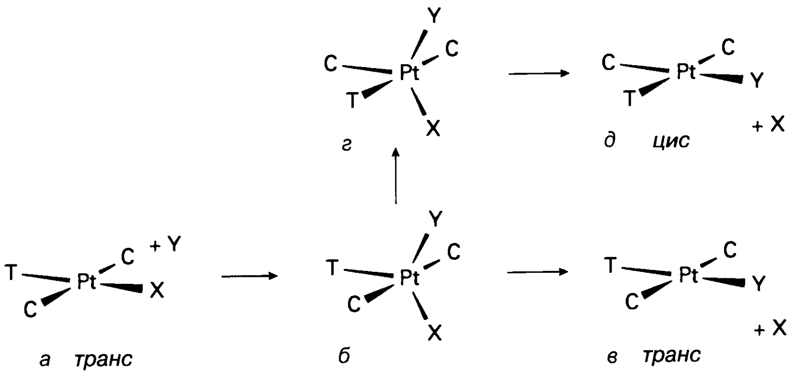


Рис. 14.3. Стереохимия замещения в квадратных комплексах. Нормальный путь (конфигурация сохраняется) от *а* к *в*. Однако, если интермедиат *б* имеет достаточное время жизни, он может превратиться в *г*, что приводит к изомеру *д*.

> Замещение в квадратных комплексах сохраняет исходную геометрию, что подтверждает тригонально-бипирамидальное строение активированного комплекса.

г) Влияние температуры и давления

Другой путь к пониманию природы активированного комплекса состоит в определении энтропии и объемов активации для реакций комплексов Pt(II) и Au(III) (табл. 14.5). Энтропию активации получают из температурной зависимости констант скорости, она надежно указывает на изменения в разупорядоченности (реагентов или растворителя) при образовании активированного комплекса. Подобным образом активационный объем, который получают (с определенными сложностями) из зависимости констант скоростей от давления, показывает изменения объема, происходящие при образовании активированного комплекса. Поразительно, что обе величины имеют большие отрицательные значения. Простейшее объяснение уменьшения разупорядоченности и снижения объема состоит в том, что входящий лиганд присоединяется к активированному комплексу без отщепления уходящей группы. Таким образом, можно сделать вывод, что лимитирующая стадия является ассоциативной.

Таблица 14.5. Активационные параметры замещения в квадратных комплексах (растворитель — метанол)[а]

Реакция	k_1			k_2		
	$\Delta^{\neq}H$	$\Delta^{\neq}S$	$\Delta^{\neq}V$	$\Delta^{\neq}H$	$\Delta^{\neq}S$	$\Delta^{\neq}V$
транс-$[PtCl(NO_2)(py)_2]$ + py				50	−100	−38
транс-$[PtBrP_2(mes)]$[б] + $SC(NH_2)_2$	71	−84	−46	46	−138	−54
цис-$[PtBrP_2(mes)]$[б] + I^-	84	−59	−67	63	−121	−63
цис-$[PtBrP_2(mes)]$[б] + $SC(NH_2)_2$	79	−71	−71	59	−121	−54
$[AuCl(dien)]^{2+}$ + Br^-				54	−17	

[а] Энтальпия в кДж/моль, энтропия в Дж/(моль · K), объем в $см^3$/моль.
[б] $[PtBrP_2(mes)]$ — $[PtBr(PEt_3)_2(2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2)]$.

> Отрицательные объемы и энтропии активации поддерживают точку зрения, что лимитирующей стадией в реакциях квадратных комплексов Pt(II) является ассоциация.

14.5. Механизм k_1

Далее рассматривается замещение в квадратных комплексах по реакции первого порядка. Прежде всего нужно определить, действительно ли реакция первого порядка. Затем необходимо решить, представляет ли k_1 в законе скорости в уравнении (2) и обобщенном уравнении

$$\text{Скорость} = (k_1 + k_2[Y])[PtL_4] \qquad (7)$$

осуществление совсем другого реакционного механизма. Оказывается, что это не так, и k_1 представляет ассоциативную реакцию, включающую участие растворителя. Так, замещение Cl^- пиридином в метаноле как растворителе происходит в две стадии, первая из них определяет скорость реакции:

$$[Pt(dien)Cl]^+ + CH_3OH \longrightarrow [Pt(dien)(CH_3OH)]^{2+} + Cl^- \quad \text{(медленная)}$$
$$[Pt(dien)(CH_3OH)]^{2+} + py \longrightarrow [Pt(dien)(py)]^{2+} + CH_3OH \quad \text{(быстрая)}$$

Доказательство такого двухстадийного механизма дает корреляция скорости этих реакций с параметром нуклеофильности молекул растворителя, а также наблюдение, что реакции входящих групп с комплексом, содержащим растворитель, быстрые по сравнению со стадией, в которой растворитель замещает лиганд.

> Реакция первого порядка в уравнении (7) в действительности представляет собой процесс псевдопервого порядка, в котором участвует растворитель.

ЗАМЕЩЕНИЕ В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

При обсуждении замещения в октаэдрических комплексах главную роль играет механизм взаимного обмена. Но какая стадия определяет скорость реакции: диссоциативная или ассоциативная? Анализ законов скоростей для реакций, которые протекают по такому механизму, помогает сформулировать точные условия для различения этих двух возможностей и идентификации замещения как I_a (взаимный обмен с ассоциативной лимитирующей стадией) или I_d (взаимный обмен с диссоциативной лимитирующей стадией). Разница между этими двумя классами определяется тем, какая стадия лимитирующая: образование новой связи $Y \cdots M$ или разрыв старой связи $M \cdots X$.

14.6. Закон скоростей и его интерпретация

Закон скорости замещения в октаэдрических комплексах по механизму взаимного обмена обычно согласуется с **механизмом Эйгена— Уилкинса**. По этому механизму переходный комплекс образуется на первой равновесной стадии.

а) Механизм Эйгена— Уилкинса

Первой стадией в механизме Эйгена— Уилкинса является столкновение, в котором комплекс ML_6 и входящая группа Y диффундируют друг к другу и вступают в контакт. Они также могут разделиться, причем скорость этого процесса определяется диффузией (т. е. скорость обусловлена их способностью перемещаться в растворителе за счет диффузии), в итоге устанавливается равновесие

$$ML_6 + Y \rightleftharpoons ML_6Y \qquad K_{\text{равн}} = \frac{[\{ML_6,\ Y\}]}{[ML_6][Y]} \tag{8}$$

где $\{ML_6,\ Y\}$ обозначает переходный комплекс, образующийся в результате столкновения. Поскольку в обычных растворителях время жизни диффузионной пары составляет приблизительно 1 нс, образование переходного комплекса можно рассматривать как равновесие во всех реакциях, которые протекают дольше чем несколько наносекунд. Особый случай возникает, если Y — растворитель. Тогда указанное равновесие становится «насыщенным» в том смысле, что комплекс окружен растворителем, молекулы которого всегда доступны для замены тех, что ушли из комплекса.

На второй стадии, лимитирующей скорость реакции, переходный комплекс превращается в продукты реакции:

$$\{ML_6, Y\} \longrightarrow \text{Продукт} \qquad \text{Скорость} = k[\{ML_6, Y\}] \tag{9}$$

Если из уравнения равновесия получить концентрацию ML_6Y и результат подставить в уравнение скорости для лимитирующей стадии, общий закон скорости приобретает вид

$$\text{Скорость} = \frac{kK_{\text{равн}}[C]_{\text{общ}}[Y]}{1 + K_{\text{равн}}[Y]} \tag{10}$$

где $[C]_{\text{общ}}$ представляет сумму молярных концентраций всех комплексных частиц. Например, для реакции

$$[Ni(OH_2)_6]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons \{[Ni(OH_2)_6]^{2+},\ NH_3\}$$

с константой равновесия $K_{\text{равн}}$ и

$$\{[Ni(OH_2)_6]^{2+}, NH_3\} \longrightarrow [Ni(OH_2)_5(NH_3)]^{2+} + H_2O$$

с константой скорости k

$$\text{Скорость} = \frac{kK_{\text{равн}}[Ni^{2+}]_{\text{общ}}[NH_3]}{1 + K_{\text{равн}}[NH_3]} \tag{11}$$

Очень редко удается провести эксперименты в интервале концентраций достаточно широком, чтобы полностью проверить закон скорости по уравнению (11) (см. задание 14.4). Однако при низких концентрациях входящей группы, когда $K_{\text{равн}}[Y] \ll 1$, закон скорости приобретает форму, соответствующую реакции второго порядка

$$\text{Скорость} = k_{\text{набл}}[C]_{\text{общ}}[Y] \qquad k_{\text{набл}} = kK_{\text{равн}} \tag{12}$$

Поскольку $k_{\text{набл}}$ может быть измерена и $K_{\text{равн}}$ может быть или измерена, или определена (как будет описано ниже), константа скорости может быть найдена из соотношения $k_{\text{набл}}/K_{\text{равн}}$. В табл. 14.6 приведены результаты для реакций гексаакваокомплекса Ni(II) с различными нуклеофилами. Очень небольшие изменения в величине k указывают на механизм I_d с малой зависимостью от нуклеофильности входящей группы.

Таблица 14.6. Образование комплексов из иона $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$

Лиганд	$k_{\text{набл}}$, *л/(моль · с)*	$K_{\text{равн}}$, *л/моль*	$k_{\text{набл}}/K_{\text{равн}}$, $с^{-1}$
$CH_3CO_2^-$	$1 \cdot 10^5$	3	$3 \cdot 10^4$
F^-	$8 \cdot 10^3$	1	$8 \cdot 10^3$
HF	$3 \cdot 10^3$	0,15	$2 \cdot 10^4$
H_2O[а]			$3 \cdot 10^3$
NH_3	$5 \cdot 10^3$	0,15	$3 \cdot 10^4$
$[NH_2(CH_2)_2NH_3]^+$	$4 \cdot 10^2$	0,02	$2 \cdot 10^3$
SCN^-	$6 \cdot 10^3$	1	$6 \cdot 10^3$

[а] Растворитель всегда сталкивается с ионом, так что $K_{\text{равн}}$ неопределенна и все скорости соответствуют реакциям первого порядка.

В особом случае, когда Y является растворителем и равновесие насыщено, $K_{\text{равн}}[Y] \gg 1$ и $k_{\text{набл}} = k$. Таким образом, реакцию с растворителем можно непосредственно сравнить с реакциями с другими входящими лигандами без определения значения $K_{\text{равн}}$.

По механизму Эйгена— Уилкинса для нуклеофильного замещения в октаэдрических комплексах переходный комплекс образуется на первой равновесной стадии, этот комплекс превращается в продукты в последующей скоростьопределяющей стадии.

б) Уравнение Фуосса—Эйгена

Константа равновесия $K_{равн}$ для переходного комплекса может быть определена теоретически по уравнению, предложенному независимо Р. М. Фуоссом и М. Эйгеном. Оба принимали во внимание размер и заряд частиц, полагая, что более крупные противоположно заряженные частицы будут чаще сталкиваться, чем маленькие ионы с таким же зарядом. Фуосс использовал подход, основанный на статистической термодинамике, а Эйген — на кинетике. Их результат, который называется **уравнением Фуосса—Эйгена**, имеет вид

$$K_{равн} = \frac{4}{3}\pi a^3 N_A e^{-V/RT} \qquad (13)$$

В этом уравнении a — расстояние максимального сближения, V — потенциальная энергия $(z_1z_2e^2/4\pi\varepsilon a)$ ионов для этого расстояния, N_A — число Авогадро. Хотя значение, получаемое по этому уравнению, сильно зависит от зарядов и радиусов ионов, оно показывает, что образование переходного комплекса более благоприятно, когда сталкиваются реагенты большого размера (a велико) и противоположных зарядов (V отрицательна).

> Уравнение Фуосса—Эйгена (уравнение (13)) дает оценку константы равновесия в механизме Эйгена—Уилкинса.

14.7. Активация октаэдрических комплексов

Многие исследования замещения в октаэдрических комплексах подтверждают точку зрения, что лимитирующая стадия является диссоциативной; ниже дан краткий обзор этих исследований. Однако реакции замещения в октаэдрических комплексах могут приобретать отчетливый ассоциативный характер в тех случаях, когда центральный ион достаточно велик (как в случае элементов второго и третьего рядов d-блока) или когда заселенность d-орбиталей низка (начало d-блока). Большее пространство для атаки или низкая π^*-электронная плотность способствуют нуклеофильной атаке и обеспечивают ассоциацию.

а) Влияние уходящей группы

Можно ожидать, что природа уходящей группы оказывает сильное влияние на диссоциативно активируемые реакции, потому что их скорость зависит от разрыва связи M···X. Когда меняется только X, как в реакции

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+} + X^-$$

существует линейная зависимость между логарифмами констант скоростей и констант равновесия реакции (рис. 14.4):

$$\ln k = \ln K + c \qquad (14)$$

Поскольку оба логарифма пропорциональны энергиям Гиббса ($\ln k$ приблизительно пропорционален энергии Гиббса процесса активации $\Delta^{\neq}G$, а $\ln K$ пропорционален стандартной энергии Гиббса для реакции Δ_rG°), можно записать

$$\Delta^{\neq}G = p\Delta_rG^\circ + b \qquad (15)$$

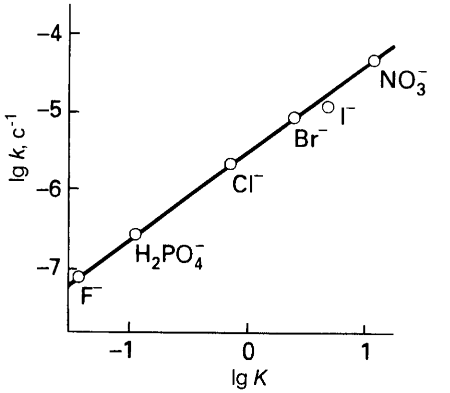


Рис. 14.4. Прямая линия, полученная из зависимости логарифма константы скорости от логарифма константы равновесия, показывает существование линейной зависимости между свободными энергиями. Этот график построен для реакции $[Co(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+} + X^-$ с разными уходящими группами X.

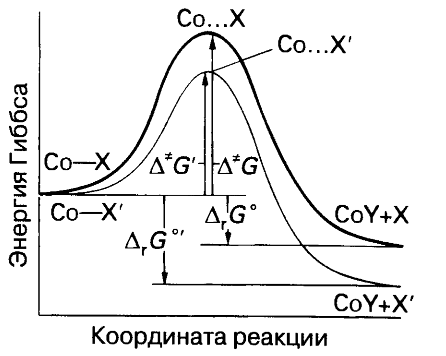


Рис. 14.5. Существование линейной зависимости между свободными энергиями с единичным наклоном показывает, что изменение X так же влияет на $\Delta^{\neq}G$ для превращения M–X в активированный комплекс, как и на Δ_rG° для полного удаления X^-. Эти профили реакций показывают влияние изменения уходящей группы с X на X′.

где p и b — постоянные (и $p \approx 1$). Существование этой **линейной зависимости свободных энергий** (ЛЗСЭ) с единичным наклоном показывает, что изменение X так же влияет на $\Delta^{\neq}G$ для превращения Co–X в активированный комплекс, как и на Δ_rG° для полного удаления X^- (рис. 14.5). Это наблюдение, в свою очередь, позволяет предположить, что в реакции I_d уходящая группа (анионный лиганд) становится сольватированным ионом в активированном комплексе.

Подобная ЛЗСЭ (с наклоном меньше чем 1,0, указывающим на отчасти ассоциативный характер) наблюдается для соответствующих комплексов Rh(III). Однако, как можно ожидать, для более мягкого центрального атома Rh(III) порядок уходящих групп изменяется, и скорости реакций располагаются в последовательности $I^- < Br^- < Cl^-$, поскольку более мягкая кислота Rh(III) образует более прочную связь с I^-.

> Сильное влияние уходящих групп предполагает I_d механизм реакций. Найдена линейная зависимость между логарифмами констант скорости и констант равновесия.

б) Влияние лигандов-«наблюдателей»[1]

В комплексах Co(III), Cr(III) и других родственных октаэдрических комплексах и *цис*-, и *транс*-лиганды влияют на скорость замещения, причем влияние

[1] См. примечание 1 на с. 52.

пропорционально прочности их связи с металлом. В этом случае проявление *транс*-влияния несущественно. Например, для реакции гидролиза типа

$$[NiL_5X]^+ + H_2O \rightarrow [NiL_5(OH_2)]^{2+} + X^-$$

скорость реакции намного выше с $L = NH_3$, чем с H_2O. Эту разницу можно объяснить на том основании, что NH_3 более сильный σ-донор, чем H_2O, он увеличивает электронную плотность на атоме металла и, следовательно, облегчает разрыв связи M–X с образованием X^-. В активированном комплексе хороший донор стабилизирует меньшее координационное число.

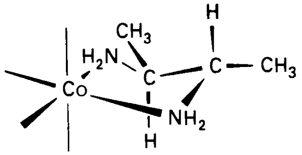
транс-Влияние несущественно для октаэдрических комплексов. И *цис*-, и *транс*-лиганды влияют на скорость замещения пропорционально прочности их связи с металлом.

в) Стерические эффекты

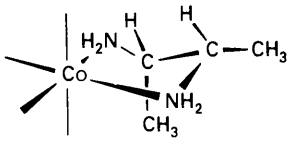
Стерические эффекты в реакциях с диссоциативной лимитирующей стадией можно проиллюстрировать скоростями гидролиза первого лиганда Cl^- в двух комплексах типа $[Co(bn)_2Cl_2]^+$:

$$[Co(bn)_2Cl_2]^+ + H_2O \rightarrow [Co(bn)_2(OH_2)Cl]^{2+} + Cl^-$$

Лиганд bn — это 2,3-бутандиамин, он может быть хиральным (**5**) или нехиральным (**6**). При этом комплекс, образованный хиральной формой лиганда, гидролизуется в 30 раз медленнее, чем образованный нехиральной формой. Электронные эффекты в обоих лигандах весьма похожи, но группы CH_3 в (**5**) находятся по разные стороны от хелатного кольца, а в (**6**) они расположены по соседству и теснят друг друга. Вторая структура более реакционноспособна, потому что стерическое напряжение облегчает образование диссоциативного активированного комплекса с меньшим координационным числом. Как правило, стерические затруднения благоприятствуют I_d процессу, потому что пятикоординационный активированный комплекс может ослабить напряжение.



5



6

Количественная интерпретация стерических эффектов была развита на основе молекулярного компьютерного моделирования, в котором учитывается вандерваальсово взаимодействие[1]. Однако более наглядный полуколичественный подход был предложен С. А. Толменом. Он оценивает степень, с которой

[1] *Endicott J. F., Kumar K., Schwarz C. L., Perkovic W., Lin W.*, J. Am. Chem. Soc., **111**, 7411 (1989).

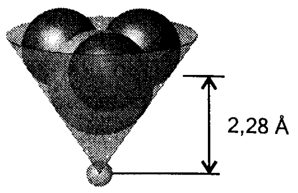


Рис. 14.6. Определение лигандного конусного угла по объемной молекулярной модели лиганда и в предположении длины связи M–P 2,28 Å.

различные лиганды (особенно фосфины) мешают друг другу, используя для характеристики объема, занимаемого лигандом, конус, угол которого определяется из объемной модели, причем для фосфиновых лигандов принимается, что связь M–P равна 2,28 Å (рис. 14.6 и табл. 14.7). Лиганд CO маленький и имеет небольшой конический угол; $P(^tBu_3)_3$ считается объемным, потому что имеет большой конический угол. Объемные лиганды испытывают значительное отталкивание друг от друга, когда расположены вокруг одного центрального атома. Они способствуют диссоциативной активации и замедляют ассоциативную активацию.

Таблица 14.7. Толменовские конусные углы для различных лигандов[a)]

Лиганд	*θ, град.*	*Лиганд*	*θ, град.*
CH_3	90	$P(OCH_3)_3$	128
CO	95	$P(OC_2H_5)_3$	134
Cl, Et	102	η^5-C_5H_5 (Cp)	136
PF_3	104	PEt_3	137
Br, Ph	105	PPh_3	145
I, $P(OCH_3)_3$	107	$C_5(CH_3)_5$ (Cp*)	165
$P(CH_3)_3$	118	2,4-$(CH_3)_2C_5H_3$	180
^{t}Bu	126	$P(^tBu)_3$	182

a) *Tolman C. A.*, Chem. Rev., **77**, 313 (1977); *Stahl L., Ernst R. D.*, J. Amer. Chem. Soc., **109**, 5673 (1987).

Скорость реакции $[Ru(SiCl_3)_2(CO)_3(PR_3)]$ и Y с образованием $[Ru(SiCl_3)_2(CO)_2Y(PR_3)]$ не зависит от природы Y, из этого следует, что лимитирующей стадией является диссоциация. Более того, было найдено, что скорость реакции меняется незначительно для заместителей с близкими конусными углами, но существенно различными значениями pK_a. Это наблюдение поддерживает предположение, что изменения скорости обусловлены стерическими причинами, поскольку различия в pK_a должны коррелировать с изменениями в распределении электронной плотности в лигандах.

Стерические затруднения способствуют диссоциативной активации, потому что образование активированного комплекса может уменьшать напряжение.

г) Ассоциативная активация

Как уже было показано, активационные объемы отражают изменения в компактности (включая и окружающий растворитель), когда из исходных реагентов образуется активированный комплекс. В последней колонке табл. 14.8 приведены значения $\Delta^{\neq}V$ для некоторых реакций лигандного замещения H_2O. Величина $\Delta^{\neq}V$ увеличивается от $-4{,}1\ см^3/моль$ для V^{2+} до $+7{,}2\ см^3/моль$ для Ni^{2+}. Поскольку отрицательное значение объема активации можно интерпретировать как результат сжатия, когда молекула воды входит в активированный комплекс, естественно предположить, что активация имеет преимущественно ассоциативный характер. Увеличение значений $\Delta^{\neq}V$ соответствует увеличению числа несвязывающих d-электронов от d^3 до d^8 вдоль первого ряда d-блока. В начале d-блока ассоциативные реакции предпочтительны из-за низкой заселенности d-орбиталей.

Таблица 14.8. Активационные параметры для реакций обмена H_2O $[M(OH_2)_6]^{2+} + H_2{}^{17}O \rightarrow [M(OH_2)_5({}^{17}OH_2)]^{2+} + H_2O$

	$\Delta^{\neq}H$, *кДж/моль*	$E_1, \Delta_o^{а)}$	$E_2, \Delta_o^{б)}$	$E_1 - E_2, \Delta_o$	$\Delta^{\neq}V$, *см³/моль*
$Ti^{2+}(d^2)$		0,8	0,91	−0,11	
$V^{2+}(d^3)$	68,6	1,2	1,0	0,2	−4,1
$Cr^{2+}(d^4$, вс)[в]		0,6	0,91	−0,31	
$Mn^{2+}(d^5$, вс)	33,9	0	0	0	−5,4
$Fe^{2+}(d^6$, вс)	31,2	0,4	0,46	−0,06	+3,8
$Co^{2+}(d^7$, вс)	43,5	0,8	0,91	−0,11	+6,1
$Ni^{2+}(d^8)$	58,1	1,2	1,0	0,2	+7,2

[а] E_1 — энергия стабилизации полем лигандов (ЭСПЛ) для октаэдрического комплекса.
[б] E_2 — ЭСПЛ для квадратно-пирамидального комплекса.
[в] вс — высокоспиновый.

Отрицательные объемы активации наблюдаются также во втором и в третьем ряду d-блока, например для Rh(III), что указывает на ассоциацию входящей группы в активированный комплекс в реакциях этих комплексных соединений. Ассоциативная активация начинает преобладать, когда металлический центр более доступен для нуклеофильной атаки или из-за его достаточно больших размеров, или из-за низкой заселенности d-орбиталей (несвязывающие или π^*); и в результате механизм меняется от I_d к I_a. В табл. 14.9 приведены некоторые данные для образования комплексов с Br^-, Cl^- и NCS^- из $[Cr(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ и $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$. Пентаамминный комплекс показывает только слабую нуклеофильную зависимость, в противоположность сильной зависимости гексааквакомплекса. Два комплекса, вероятно, демонстрируют переход механизма от I_d к I_a.

Константы скорости для замещения H_2O в $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ на Cl^-, Br^- или NCS^- меньше, чем константы для аналогичных реакций $[Cr(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$,

Таблица 14.9. Кинетические параметры для анионной атаки на Cr(III)[а]

X	$L = H_2O$			$L = NH_3$
	$k \cdot 10^8$, *л/(моль · с)*	$\Delta^{\neq}H$	$\Delta^{\neq}S$	$k \cdot 10^4$, *л/(моль · с)*
Br^-	0,46	122	8	3,7
Cl^-	1,15	126	38	0,7
NCS^-	48,7	105	4	4,2

[а] Энтальпия в кДж/моль, энтропия в Дж/(моль · К).

приблизительно на четыре порядка (см. табл. 14.9). Эта разница предполагает, что лиганды NH_3, которые являются более сильными σ-донорами, чем H_2O, способствуют диссоциации шестого лиганда более эффективно. Как уже говорилось, это указывает на диссоциативную активацию реакций.

> Отрицательный объем активации указывает на ассоциацию входящей группы в активированный комплекс.

Пример 14.3. ***Интерпретация механизма по кинетическим данным.***

Константы скорости реакции второго порядка для образования $[V(OH_2)_5X]^+$ из $[V(OH_2)_6]^{2+}$ и X^- для $X^- = Cl^-$, NCS^- и N_3^- находятся в соотношении 1 : 2 : 10. Что можно сказать по этим данным о лимитирующей стадии реакции замещения?

Ответ. Поскольку все три лиганда являются однозарядными анионами с близким размером, то константы равновесия образования переходного комплекса близки, константы скорости реакций второго порядка (которые равны $K_{равн}k_2$) пропорциональны константам скорости реакций первого порядка для замещения в переходном комплексе k_2. Большее значение константы скорости для NCS^-, чем для Cl^-, и, особенно, пятикратная разница между NCS^- и его ближайшим структурным аналогом N_3^- предполагает некоторый вклад нуклеофильной атаки и ассоциативной реакции. Не столь систематическая картина для тех же анионов в реакции с Ni(II), для которого реакции предполагаются диссоциативными.

Вопрос 14.3. Используя данные табл. 14.8, установите подходящее значение $K_{равн}$ и рассчитайте k_2 для реакции V(II) с Cl^-, если наблюдается второй порядок реакции с константой скорости $1{,}2 \cdot 10^2$ л/(моль · с).

14.8. Стереохимия

Классические примеры стереохимии замещения в октаэдрических комплексах предоставляют комплексы Co(III), в табл. 14.10 приведены некоторые данные по гидролизу *цис*- и *транс*-$[Co(en)_2AX]^{2+}$, где X — уходящая группа (Cl^- или Br^-), а A — OH^-, NCS^- или Cl^-. Стереохимические следствия замещения в октаэдрических комплексах более запутанные, чем при замещении в квадратных комплексах. *цис*-Комплексы не подвергаются изомеризации в процессах заме-

Таблица 14.10. Стереохимическое направление реакций гидролиза $[Co(en)_2AX]^+$

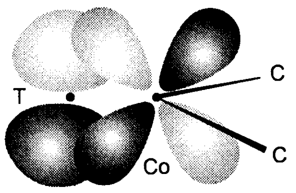
	A	X [a)]	*Процентный выход цис-продукта*
цис-	OH^-	Cl^-	100
	Cl^-	Cl^-	100
	NCS^-	Cl^-	100
	Cl^-	Br^-	100
транс-	NO_2^-	Cl^-	0
	NCS^-	Cl^-	50–70
	Cl^-	Cl^-	35
	OH^-	Cl^-	75

a) X — уходящая группа.

щения. *транс*-Комплексы склонны к изомеризации в *цис*-изомеры, причем эта закономерность усиливается в ряду

$$A = NO_2^- < Cl^- < NCS^- < OH^-$$

Данные можно понять с помощью I_d механизма, считая, что пятикоординационный металлический центр в активированном комплексе может иметь одну из двух стабильных геометрических форм для КЧ 5: или квадратную пирамиду, или тригональную бипирамиду. Как видно из рис. 14.7, реакция, проходящая через квадратно-пирамидальный комплекс, сохраняет исходную геометрию, а реакция, проходящая через тригонально-бипирамидальный комплекс, может привести к изомеризации. Результаты позволяют предположить, что π-донорные лиганды, находящиеся в *транс*-положении к уходящей группе Cl^-, способствуют изомеризации, поскольку они могут стабилизировать тригональную бипирамиду участием в π-связывании (**7**).



7

Реакции, проходящие через квадратно-пирамидальный переходный комплекс, сохраняют исходную геометрию, а реакции, проходящие через тригонально-бипирамидальный комплекс, могут привести к изомеризации.

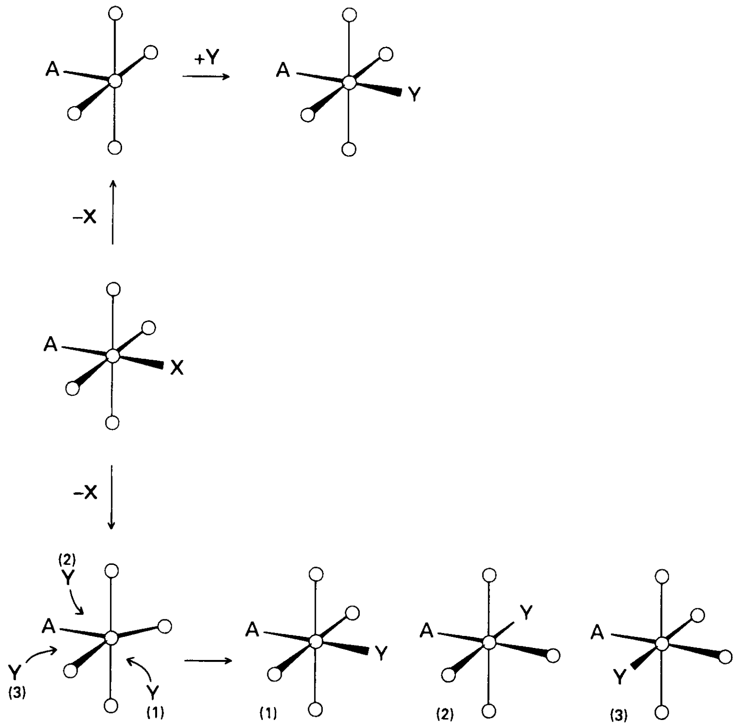


Рис. 14.7. Реакция через квадратно-пирамидальный комплекс (верхний путь) сохраняет исходную геометрию, а реакция через тригонально-бипирамидальный комплекс (нижний путь) может привести к изомеризации.

14.9. Щелочной гидролиз

Замещение в октаэдрических комплексах обычно существенно ускоряется ионами OH^-, когда присутствуют лиганды с кислыми протонами. Типичное уравнение скорости для таких реакций имеет вид

$$\text{Скорость} = k[Co(NH_3)_5Cl^{2+}][OH^-] \qquad (16)$$

Однако целый ряд исследований показал, что механизм не сводится к простой бимолекулярной атаке комплекса ионом OH^-. Стереохимия реакции указывает на присутствие сильного π-донорного лиганда, а наблюдаемые стерические эффекты характеризуют диссоциативную активацию.

Существует много непрямых доказательств, связанных с данной проблемой, но один элегантный эксперимент окончательно ставит точку. Это решающее доказательство было получено при исследовании изотопного распределения ^{18}O в продукте $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$, где было найдено, что равновесные отношения $^{18}O/^{16}O$ разные для воды и гидроксильного иона. Изотопное отношение в продукте соответствует отношению в воде, а не в ионе OH^-. Следовательно, входящей группой является H_2O, а не ион OH^-.

Механизм, соответствующий этому наблюдению, предполагает, что ион OH^- действует как основание Брёнстеда, а не как входящая группа:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4Cl(NH_2)]^+ + H_2O$$

$$[Co(NH_3)_4Cl(NH_2)]^+ \longrightarrow [Co(NH_3)_4(NH_2)]^{2+} + Cl^- \quad \text{(медленная)}$$

$$[Co(NH_3)_4(NH_2)]^{2+} + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5(OH)]^{2+} \quad \text{(быстрая)}$$

На первой стадии лиганд аммиак реагирует как кислота Брёнстеда, образуя свое сопряженное основание ион NH_2^-. Поскольку NH_2^- — сильный π-донор, он значительно ускоряет отщепление иона Cl^- (см. пример 14.4).

Замещение в октаэдрических комплексах значительно ускоряется ионами OH^-, когда присутствуют лиганды с кислыми протонами.

14.10. Реакции изомеризации

Реакции изомеризации тесно связаны с реакциями замещения; действительно, изомеризация часто протекает через замещение. Выше уже обсуждалось, что и квадратные комплексы Pt(II), и октаэдрические комплексы Co(III) могут образовывать пятикоординационные тригонально-бипирамидальные активированные комплексы. Взаимный обмен аксиальных и экваториальных лигандов в тригонально-бипирамидальном комплексе можно представить как псевдовращение через квадратную пирамиду (рис. 14.8). Как было показано выше, когда к тригональной бипирамиде добавляется лиганд с образованием шестикоординационного комплекса, новое направление атаки входящей группы может приводить к изомеризации.

Если присутствует хелатный лиганд, изомеризация может происходить как следствие разрыва связи металл—лиганд и необходимости в замещении нет. Примером может служить обмен «внешней» CD_3-группы с «внутренней» CH_3-группой при изомеризации трис(ацетилацетилацетонато)кобальта(III) (**8**) ⟶ (**9**). Октаэдрические комплексы могут также претерпевать изомеризацию внутримолекулярным скручиванием без потери лиганда или разрыва связи. Есть доказательства, например, что рацемизация $[Ni(en)_3]^{2+}$ происходит посредством такого внутреннего скручивания. Существуют два возможных пути: **скручивание Бейлара** (рис. 14.9, *а*) и **скручивание Рея–Датта** (рис. 14.9, *б*).

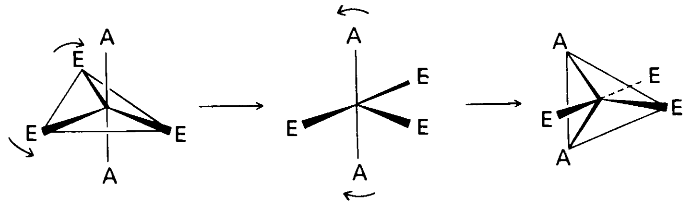
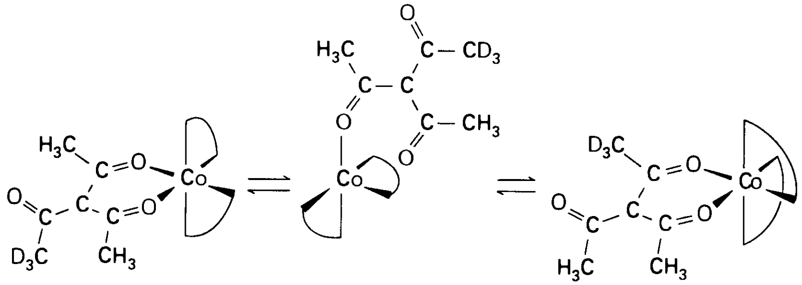


Рис. 14.8. Обмен аксиальных и экваториальных лигандов скручиванием через квадратно-пирамидальную конформацию комплекса.



8 **9**

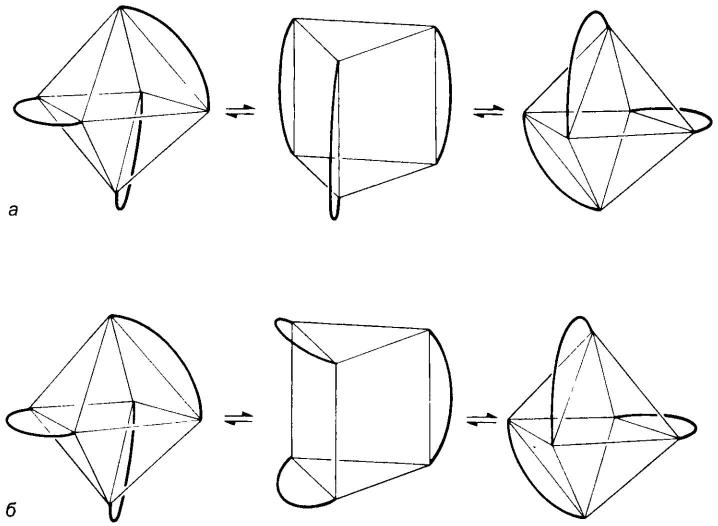


Рис. 14.9. Скручивание Бейлара (*а*) и скручивание Рея–Датта (*б*), посредством которых октаэдрические комплексы могут претерпевать изомеризацию без потери лиганда или разрыва связи.

Изомеризация хелатных лигандов может происходить по различным механизмам, которые включают замещение, разрыв связи и образование новой, различные скручивания.

Пример 14.4. ***Интерпретация стереохимического направления реакции.*** Замещение в комплексах Co(III) типа $[Co(en)_2AX]^+$ приводит к превращению *транс*-изомера в *цис*-изомер, но только когда реакция катализируется основанием. Покажите, что эти наблюдения согласуются с моделью на рис. 14.7.

Ответ. Для щелочного гидролиза сопряженное основание — сильный π-донорный лиганд $:\ddot{N}HR^-$. Тригональная бипирамида, показанная внизу на рис. 14.7, возможна, вероятные направления атаки отмечены там же.

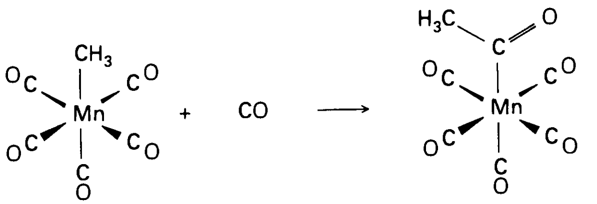
Вопрос 14.4. Если направления атаки на указанную выше тригональную бипирамиду случайны, какое распределение *цис–транс*-изомеров можно предсказать по аналогии с рис. 14.7 для продуктов типа $[Co(NH_3)_4)(OH_2)A]^{2+}$?

14.11. Более сложные механизмы реакций: миграция алкильной группы и внедрение CO

Реакции замещения протекают по более сложным механизмам, когда в них непосредственно участвует атом, принадлежащий лиганду, который не является входящей или уходящей группой. Например, для реакций замещения алкилкарбонильных комплексов типа

$$[CH_3Mn(CO)_5] + PPh_3 \rightarrow [CH_3Mn(CO)_4PPh_3] + CO$$

имеются доказательства участия в этом процессе ацильного интермедиата (**10**), где Sol — молекула растворителя. Этот интермедиат появляется при расщеплении связи M–CH_3 и ее замене на связь $H_3CC(O)$–. Реакция замещения обычно завершается заменой Sol на более прочно связанный лиганд и восстановлением связи CH_3–M с удалением CO. Когда входящий лиганд — тоже CO, результат реакции сводится к **внедрению CO**, например:

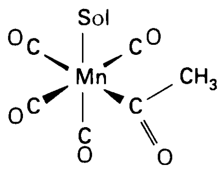


Механизм реакции может быть подобен реакции замещения PPh_3, описанной выше, до образования ацильного интермедиата. Исследования методами ИК и ЯМР ^{13}C спектроскопии с использованием меченых атомов показали, что для этого комплекса стереохимия атома металла требует подвижности метильной группы. Было сделано предположение, что образование ацильного интермедиата происходит за счет **миграции метила**, в которой CH_3-группа осуществляет нуклеофильную атаку на атом углерода ближайшего лиганда CO (**11**). Эта интерпретация реакции согласуется с активационными параметрами реакции, в частности $\Delta^{\neq}S = -88{,}2$ Дж/(моль · K), отрицательное значение указывает на включение дополнительного лиганда в активационный комплекс. Более того, оттягивающие электронную плотность группы, введенные в CH_3–, резко замедляют реакцию. Этот эффект ожидаем, если CH_3 действует как нуклеофил. Например, $[Mn(CH_2NO_2)(CO)_5]$ значительно менее реакционноспособен, чем $[MnCH_3(CO)_5]$.

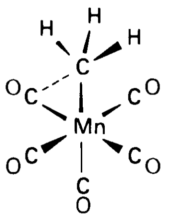
Реакции замещения в алкилкарбонильных комплексах могут включать ацильный интермедиат, образующийся в результате миграции алкильной группы.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

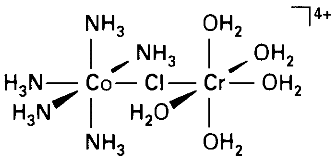
Как отмечено в гл. 6, окислительно-восстановительные реакции могут происходить при прямом переносе электронов (как в некоторых электрохимических



10



11



12

ячейках). В качестве альтернативы, они могут осуществляться путем переноса атомов или ионов, например перенос атомов O в реакциях оксоанионов. Поскольку в окислительно-восстановительных реакциях участвуют одновременно и окислитель, и восстановитель, они, как правило, бимолекулярные. К редким исключениям относятся реакции, в которых одна и та же молекула содержит и окислительный, и восстановительный центры.

14.12. Классификация окислительно-восстановительных реакций

В 1950-х гг. Генри Таубе[1] установил два механизма окислительно-восстановительных реакций. Один из них — **внутрисферный механизм**, который включает процессы переноса атома. При внутрисферном механизме координационные сферы реагентов временно обобществляют один лиганд, и образуется мостиковый промежуточный активированный комплекс. Второй — **внешнесферный механизм**, включающий простые электронные переходы. При внешнесферном механизме комплексы вступают в контакт друг с другом без соединения мостиковыми лигандами.

а) Внутрисферный механизм

Внутрисферный механизм был впервые подтвержден при восстановлении инертного комплекса $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ с помощью Cr^{2+}(aq), потому что продукты реакции содержали одновременно Co^{2+} и $[Cr(OH_2)_5Cl]^{2+}$. Более того, добавление $^{36}Cl^-$ в раствор не приводило к включению этого изотопа в состав продукта Cr(III). Кроме того, реакция протекала быстрее, чем реакции отщепления Cl^- от Co(III) или введения Cl^- в инертный комплекс $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$. Эти наблюдения означают, что Cl^- в процессе реакции переходит непосредственно из координационной сферы одного комплекса к другому.

Ион Cl^-, связанный с Co(III), может легко войти в координационную сферу лабильного комплекса $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$, образуя мостиковый интермедиат (**12**). Хорошими мостиковыми лигандами являются те, которые содержат более од-

[1] Таубе дал блестящий ретроспективный обзор в своей лекции при получении Нобелевской премии в 1983 г., напечатанный в [Science, **226**, 1028 (1984)]. Содержательные главы по механизмам окислительно-восстановительных реакций координационных соединений можно найти в [Prog. Inorg. Chem., **30** (1983)].

ной пары электронов, способных к координации с двумя металлическими центрами, среди них:

$$:\ddot{\text{Cl}}:^- \quad :\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}:^- \quad :\text{N}\equiv\text{N}: \quad :\ddot{\text{N}}=\text{N}=\ddot{\text{N}}:^- \quad :\text{C}\equiv\text{N}:^-$$

Оригинальным доказательством внутрисферного механизма окислительно-восстановительной реакции было наблюдение лигандного переноса, сопровождающего этот процесс.

б) Внешнесферный механизм

Пример реакции, протекающей по внешнесферному механизму, — восстановление $[Fe(phen)_3]^{3+}$ с помощью $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Оба реагента относятся к инертным комплексам, и лигандный обмен не может произойти за то короткое время, в течение которого протекает окислительно-восстановительная реакция. Единственно возможным механизмом является электронный переход между двумя комплексами при внешнесферном контакте.

Понимание лигандного обмена необходимо для исчерпывающего анализа механизма окислительно-восстановительной реакции. Если окислительно-восстановительная реакция быстрее, чем лигандное замещение, то реакция протекает по внешнесферному механизму. Подобным образом нетрудно определить внутрисферный механизм, когда реакция включает перенос лиганда от исходного инертного реагента к инертному продукту. К сожалению, трудно сделать однозначные предположения, когда комплексы лабильны. Большинство исследований хорошо охарактеризованных примеров направлены на определение параметров, разделяющих эти два пути, в надежде на возможность делать корректные выводы в более сложных случаях.

Если окислительно-восстановительная реакция быстрее, чем лигандное замещение, то она протекает по внешнесферному механизму.

14.13. Теория окислительно-восстановительных реакций

Теория механизмов окислительно-восстановительных реакций достаточно хорошо разработана. Это особенно касается внешнесферных реакций, для которых в благоприятных случаях можно даже рассчитать константы скорости.

а) Теоретические положения, необходимые для обсуждения внешнесферных процессов

Анализ внешнесферного механизма базируется на двух принципиальных положениях. Одно из них — **приближение Борна–Оппенгеймера**, которое подразумевает, что электронное распределение можно рассчитать в предположении неподвижных ядер. Это разделение движения электронов и ядер опирается на большую разницу масс электронов и ядер, благодаря чему электроны реагируют почти мгновенно на перемещение ядер, а ядра, напротив, слабо реагируют на перемещения электронов. Если предположить, что ядра фиксированы в конфигурации интермедиата (переходного состояния), можно изобразить волновую функцию мигрирующего электрона как распределение по обоим центрам. С энергетической точки зрения выгоднее, чтобы длины связей ион–лиганд приняли значения, соответствующие интермедиату, а затем происходил бы перенос электрона, чем перенос электрона при исходных длинах связей (как в случае фотоинициированного электронного перехода, который подчиняется принципу Франка–Кондона, разд. 13.5). Второе принципиальное положение состоит в том, что электронный переход происходит легче в том случае, когда ядра обоих комплексов находятся в таком положении, которое обеспечивает электрону одинаковую энергию в обеих позициях. Из этих двух положений следует, что скорость электронного перехода и энергия активации процесса определяются способностью ядер принять такое расположение, чтобы достичь выравнивания энергий.

Для понимания того, как протекают внешнесферные реакции, можно рассмотреть реакцию обмена

$$[Fe(OH_2)_6]^{2+} + [Fe^*(OH_2)_6]^{3+} \rightarrow [Fe(OH_2)_6]^{3+} + [Fe^*(OH_2)_6]^{2+}$$

где * указывает радиоактивный изотоп железа, который использовали как метку. Константа скорости реакции второго порядка составляет при 25°C 3,0 л/(моль · с), энергия активации равна 32 кДж/моль. С учетом изложенных выше теоретических положений нужно рассмотреть три следующих фактора. Во-первых, длины связей в акваионе Fe(II) больше, чем в акваионе Fe(III). Следовательно, часть энергии активации возникает из необходимости их выравнивания в обоих комплексах. Это выравнивание требует изменения энергии Гиббса, которое называют **энергией внутрисферной перестройки** $\Delta^{\neq}G_{IS}$. Во-вторых, растворитель снаружи координационной сферы должен быть немедленно реорганизован, что приводит к изменению энергии Гиббса, называемому **энергией внешнесферной реорганизации** $\Delta^{\neq}G_{OS}$. В-третьих, между двумя реагентами существует электростатическое взаимодействие с энергией $\Delta^{\neq}G_{ES}$. Таким образом, полная активационная энергия Гиббса имеет вид

$$\Delta^{\neq}G = \Delta^{\neq}G_{IS} + \Delta^{\neq}G_{OS} + \Delta^{\neq}G_{ES} \qquad (17)$$

Теоретическая модель внешнесферной реакции базируется на приближении Борна—Оппенгеймера и наибольшей вероятности перехода электрона, когда его исходное и конечное состояния имеют одинаковую энергию.

б) Кривые потенциальной энергии для реакций

Исходные реагенты характеризуются своими нормальными длинами связи для Fe(II) и Fe(III), и реакция соответствует движению, при котором связи для Fe(II) укорачиваются, а для Fe(III) одновременно удлиняются (рис. 14.10). Кривая потенциальной энергии для продуктов этой симметричной реакции та же самая, что и для реагентов, единственное отличие состоит в обмене ролями двух атомов Fe. Если предположить, что валентные колебания связи металл–лиганд похожи на гармонические колебания, то кривые потенциальной энергии можно изобразить параболами.

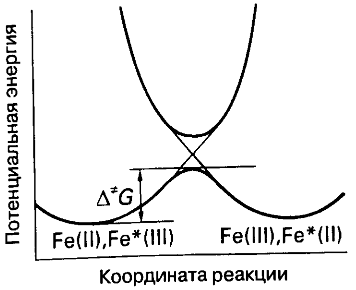


Рис. 14.10. Упрощенный профиль реакции для электронного обмена в симметричной реакции. Левая часть графика соответствует координатам ядер Fe(II) и Fe*(III); в правой части лиганды и молекулы растворителя перестроились, а ядерные координаты соответствуют Fe(III) и Fe*(II), где * обозначает изотопную метку.

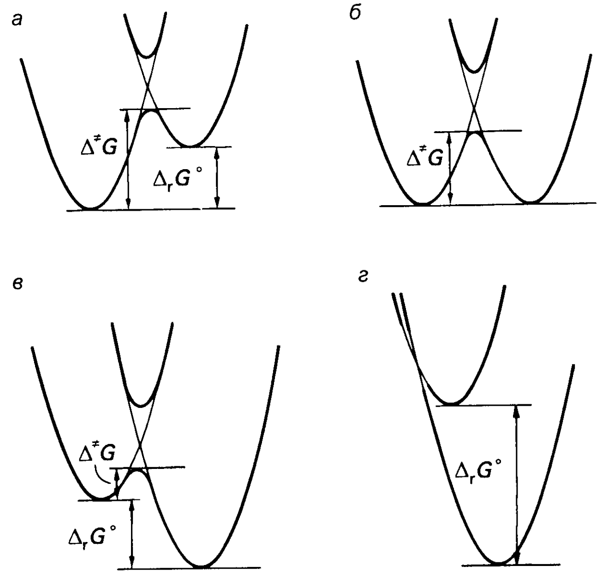


Рис. 14.11. Влияние на энергию активации изменения энергии Гиббса реакции с переносом электрона при неизменной форме поверхностей потенциальной энергии (соответствует равным скоростям самообмена).

Активированный комплекс расположен на пересечении этих двух кривых. Однако правило непересечения (разд. 13.3) утверждает, что кривые молекулярной потенциальной энергии для состояний одинаковой симметрии не пересекаются, а расщепляются в верхнюю и нижнюю кривые (как видно на рис. 14.10). Правило непересечения подразумевает, что если реагенты в основном состоянии медленно искажаются, то они проходят путь с минимальной энергией и превращаются в продукты, находящиеся в основном состоянии.

Как правило, окислительно-восстановительной реакции соответствует ненулевое значение изменения энергии Гиббса, поэтому параболы, представляющие реагенты и продукты, располагаются на разной высоте. Если кривая потенциальной энергии продукта расположена выше (рис. 14.11, *а*), тогда точка пересечения кривых также будет лежать выше по энергии и реакция имеет более высокую энергию активации. Напротив, смещение кривой для продукта вниз

(рис. 14.11, *в*) понижает положение точки пересечения и уменьшает энергию активации (до тех пор, пока кривые не начнут пересекаться в левой части). В предельном случае реакции с большим значением $\Delta_r G°$ (рис. 14.11, *г*) точка пересечения повышается и скорость реакции может снова уменьшиться[1].

Правило непересечения подразумевает, что если реагенты в основном состоянии медленно искажаются, то они проходят путь с минимальной потенциальной энергией и превращаются в продукты, находящиеся в основном состоянии.

в) Уравнение Маркуса

Диаграммы на рис. 14.11 показывают, что существуют два фактора, определяющие скорость электронного переноса. Первый — форма кривых потенциальной энергии. Если параболы резко возрастают, что указывает на быстрый рост энергии с увеличением длины связи, то точка их пересечения будет лежать высоко и энергия активации также будет большой. Плавные потенциальные кривые, напротив, предполагают низкие энергии активации. Подобным образом, большие изменения в межъядерных расстояниях означают, что точки равновесия лежат далеко друг от друга и точка пересечения не может быть достигнута без больших искажений. Второй фактор — стандартная энергия Гиббса реакции: чем она более отрицательная, тем меньше энергия активации для реакции.

Эти положения были количественно выражены Р. А. Маркусом. Он вывел уравнение для предсказания константы скорости внешнесферной реакции на основе констант скорости обмена для каждой окислительно-восстановительной пары, участвующей в процессе, и константы равновесия для реакции в целом. Уравнение Маркуса для константы скорости k имеет вид

$$k^2 = fk_1k_2K \qquad (18)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости для двух обменных реакций, K — константа равновесия для всей реакции. Коэффициент f — параметр, объединяющий константы скорости и скорость столкновений; его можно приравнять к единице для приблизительных расчетов. Идея средневзвешенного значения двух скоростей самообмена подчеркивается названием «перекрестное соотношение Маркуса», которое иногда дают уравнению (18).

Пример 14.5. ***Использование уравнения Маркуса.***

Рассчитайте константу скорости внешнесферного восстановления $[Co(bipy)_3]^{3+}$ действием $[Co(terpy)_2]^{2+}$ при 0°С.

[1] Этот последний случай здесь не рассматривается. Уменьшение скорости реакции при высоком экзотермическом эффекте называется «инверсной областью Маркуса». В очень трудных экспериментальных исследованиях фотохимическим способом был подготовлен подходящий очень сильный окислитель и были получены прямые доказательства существования этой инверсной области; см. [*Fox L. S., Kozik M., Winkler J. R., Gray H. B.*, Science, **297**, 1069 (1990)].

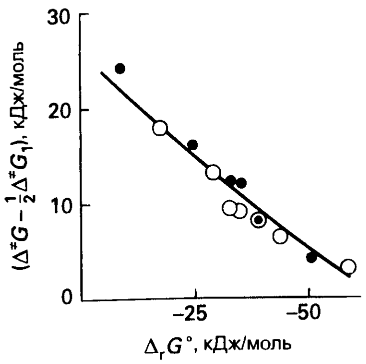


Рис. 14.12. Корреляция между энергией Гиббса и скоростями реакций (выраженными через активационные энергии Гиббса) для окисления ряда комплексов Fe(II) с фенантролином действием Ce(IV) в серной кислоте (светлые кружочки) или Fe^{3+}(aq) в хлорной кислоте (черные кружочки).

Ответ. Реакции обмена имеют следующий вид:

$$[Co(bipy)_3]^{2+} + [Co^*(bipy)_3]^{3+} \xrightarrow{k_1} [Co(bipy)_3]^{3+} + [Co^*(bipy)_3]^{2+}$$

$$[Co(terpy)_2]^{2+} + [Co^*(terpy)_2]^{3+} \xrightarrow{k_2} [Co(terpy)_2]^{3+} + [Co^*(terpy)_2]^{2+}$$

где $k_1 = 9{,}0$ л/(моль · с), $k_2 = 48$ л/(моль · с), $K = 3{,}57$ при 0°С. Полагая $f = 1$, получаем $k = (9{,}0 \cdot 48 \cdot 3{,}57)^{1/2}$ л/(моль · с) $= 39$ л/(моль · с). Этот результат достаточно хорошо согласуется с экспериментальным значением 64 л/(моль · с).

Вопрос 14.5. Каким будет значение скорости переноса электрона для реакций с k_1 и k_2 из данного примера, если для реакции в целом $E° = +1{,}00$ В?

Уравнение Маркуса может быть выражено в виде линейной зависимости свободной энергии, так как логарифмы констант скоростей пропорциональны активационной энергии Гиббса. Так,

$$2 \ln k = \ln k_1 + \ln k_2 + \ln K \qquad (19)$$

означает, что

$$2\Delta^{\neq}G = \Delta^{\neq}G_1 + \Delta^{\neq}G_2 + \Delta_r G° \qquad (20)$$

На рис. 14.12 показана корреляция между энергией Гиббса и скоростью для общей реакции окисления ряда замещенных комплексов Fe(II) действием Ce(IV). Линейная зависимость означает успех приблизительного уравнения Маркуса[1].

Отклонения от уравнения Маркуса рассматривают как особенности во внешнесферных реакциях. Эти особенности могут включать барьер, обусловленный переходом от высокоспинового к низкоспиновому состоянию при переносе электрона или изменением симметрии, например переходом от октаэдрического комплекса к искаженному тетрагональному. Важный пример — амминные комплексы кобальта, в которых электронный обмен между Co(II) и Co(III) протекает очень медленно. Здесь может играть роль спиновый фактор, поскольку комплексы Co(II) высокоспиновые (d^7), а комплексы Co(III) — низкоспиновые (d^6). Однако перенос электрона на разрыхляющую σ-НСМО низкоспинового d^6-комплекса также требует существенного тетрагонального искажения. В качестве альтернативы, отклонения от уравнения Маркуса могут просто указывать, что реакция внутрисферная, а не внешнесферная.

[1] Проверки уравнения Маркуса обобщены в [*Pennington D. A.*, In: Coordination chemistry, ed. A. E. Martell, ACS Monograph 174, Vol. 2. American Chemical Society, Washington, DC, 1978].

Уравнение Маркуса (уравнение (18)) — это приближенное уравнение для константы скорости внешнесферного электронного переноса. Отклонения от уравнения Маркуса свидетельствуют об особенностях внешнесферных реакций, которые связаны со спиновыми состояниями или симметрией.

г) Внутрисферные реакции

Внутрисферные реакции намного труднее анализировать, потому что внешнесферная реакция сводится только к переносу электрона, а для внутрисферных реакций возможен как перенос электрона, так и перенос группы атомов. Во многих случаях очень трудно разделить эти два пути.

Внутрисферную реакцию можно описать как последовательность трех стадий.

1. Образование мостикового (μ) комплекса:

$$M^{II}L_6 + XM'^{III}L'_5 \rightarrow L_5M^{II}{-}X{-}M'^{III}L'_5 + L$$

2. Перенос электрона:

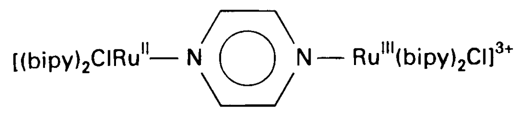
$$L_5M^{II}{-}X{-}M'^{III}L'_5 \rightarrow L_5M^{III}{-}X{-}M'^{II}L'_5$$

3. Разложение образовавшегося комплекса в конечные продукты:

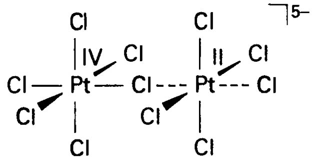
$$L_5M^{III}{-}X{-}M'^{II}L'_5 \rightarrow \text{продукты}$$

Стадией, определяющей скорость всей реакции, может быть любой из трех процессов, но обычно это стадия переноса электрона. Реакции, в которых лимитирующей стадией является распад образовавшегося комплекса, встречаются только в том случае, если конфигурация обоих ионов металла после переноса электрона приводит к инертности по отношению к замещению, но тогда инертный биядерный комплекс представляет собой продукт реакции. Хорошим примером служит восстановление $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ действием $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$, в котором лимитирующая стадия — распад $[Ru^{II}(NH_3)_5(\mu\text{-}Cl)Cr^{III}(OH_2)_5]^{4+}$. Реакции, в которых лимитирующей стадией является образование мостикового комплекса, весьма похожи для ряда партнеров данной частицы. Например, окисление V^{2+}(aq) протекает приблизительно с одинаковой скоростью для большой серии соединений Co(III) с разными мостиковыми лигандами в качестве окислителей. Объяснение предполагает, что лимитирующей стадией является замещение молекулы H_2O в координационной сфере V(II).

Многочисленные реакции, в которых стадия переноса электрона определяет скорость всего процесса, не демонстрируют столь простых закономерностей. Скорости реакций меняются в очень широком диапазоне при изменении ионов металла и мостиковых лигандов. Поскольку изменение окислительного состояния требует реорганизации лигандов и растворителя, как и в случае



13



14

внешнесферных реакций, закономерности, указываемые уравнением Маркуса, находят применение и для внутрисферных реакций. Очень интересный путь исследования роли барьеров в реорганизации связан с синтезом мостиковых комплексов, строение которых показано на схеме (**13**), как моделей внутрисферных переходных комплексов. В табл. 14.11 приведены данные, показывающие изменение кинетических параметров при изменении мостикового лиганда, металла-окислителя и металла-восстановителя.

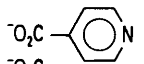
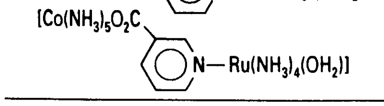
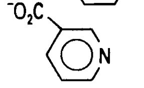
Во всех реакциях, рассмотренных в табл. 14.11, степень окисления металла изменяется на ± 1. Такие реакции до сих пор часто называют **одноэквивалентными процессами**, это название отражает устаревший термин «химический эквивалент». Их механизм требует переноса электронов или радикалов. Подобным образом, реакции, в результате которых степень окисления изменяется на ± 2, часто называют **двухэквивалентными процессами**, они могут иметь сходство с нуклеофильным замещением. Это сходство можно показать на примере реакции

$$[Pt^{II}Cl_4]^{2-} + [^*Pt^{IV}Cl_6]^{2-} \rightarrow [Pt^{IV}Cl_6]^{2-} + [^*Pt^{II}Cl_4]^{2-}$$

которая протекает через стадию образования мостика Cl^- (**14**). Реакция зависит от переноса Cl^- при распаде промежуточного комплекса.

Стадией, определяющей скорость всей реакции, может быть любая из трех перечисленных выше, но чаще всего это стадия переноса электрона.

Таблица 14.11. Константы скорости реакций второго порядка для некоторых внутрисферных реакций с различными мостиковыми лигандами

Окислитель	*Восстановитель*	*Мостиковый лиганд*	k, *л/(моль · с)*
$[CO(NH_3)_6]^{3+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$		$8 \cdot 10^{-5}$
$[Co(NH_3)_5F]^{2+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	F^-	$2{,}5 \cdot 10^5$
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	Cl^-	$6{,}0 \cdot 10^5$
$[Co(NH_3)_5I]^{2+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	I^-	$3{,}0 \cdot 10^6$
$[Co(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	NCS^-	$1{,}9 \cdot 10$
$[Co(NH_3)_5(SCN)]^{2+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	SCN^-	$1{,}9 \cdot 10^5$
$[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	H_2O	$1 \cdot 10^{-1}$
$[Cr(OH_2)_5F]^{2+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	F^-	$7{,}4 \cdot 10^{-3}$
			$1 \cdot 10^2$
			$1{,}6 \cdot 10^{-3}$

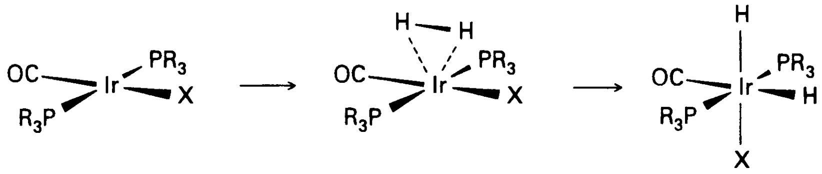
14.14. Окислительное присоединение

Реакции типа

$$[Ir(CO)L_2Cl] + RI \rightarrow [Ir(CO)L_2(R)(I)(Cl)]$$

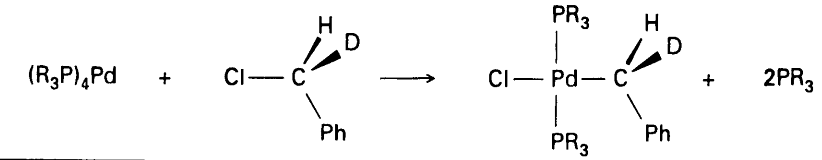
где $L = PPh_3$, а R — алкильная группа, называют **окислительным присоединением**[1]. В этой реакции квадратный d^8-комплекс использует несвязывающие аксиальные электронные пары для образования связи с входящей кислотой Льюиса (R^+ или H^+ в данном случае), а неподеленная пара основания X или H координируется к атому металла, действующему как кислота. В результате металл теряет два электрона (с d^8 до d^6), т. е. окисляется. Поскольку алкильная группа и анион более электроотрицательны, чем металл, они формально приобретают все четыре электрона, участвующие в образование связей M–R и M–I, следовательно, степень окисления металла изменяется на +2 (что соответствует окислению). Подобные реакции демонстрируют и d^{10}-комплексы $[Pd(PPh_3)_4]$ и $[Ni(P(OEt)_3)_4]$.

Существует три основных механизма окислительного присоединения. Первый — присоединения H_2 с последующим разрывом связи H–H:



Окислительное присоединение H_2 по этой схеме всегда дает *цис*-дигидриды[2]. Энтальпии активации этих реакций лежат в пределах от 20 до 40 кДж/моль, что намного меньше, чем энтальпия связи H_2 (436 кДж/моль), таким образом, можно полагать, что при образовании активированного комплекса происходит лишь незначительный разрыв связи. Этот вывод подтверждается замещением H на D. Тот факт, что был получен диводородный (не дигидридо) комплекс, в котором молекула H_2 образуют «боковую» связь с атомом металла, позволяет предположить, что активированный комплекс в окислительном присоединении также имеет строение M–H_2 (с «боковой» связью), затем он разрушается и дает *цис*-дигидридокомплекс.

Альтернативный механизм включает нуклеофильную атаку на атом C неподеленной пары электронов атома металла:



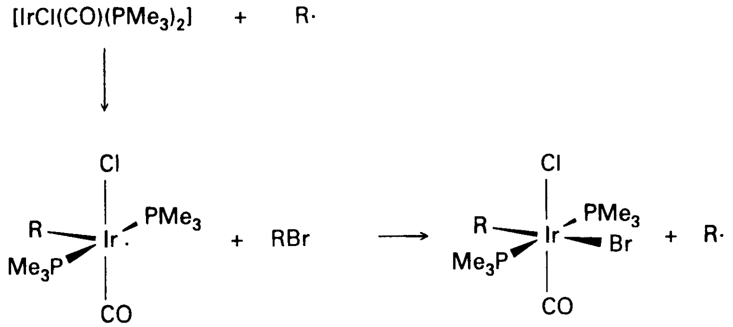
[1] Вместо иодалкана могут быть H_2 или HX, где X — галоген.

[2] *Kunin A. J., Johnson C. E., Maguire J. A., Jones W. D., Eisenberg R.*, J. Amer. Chem. Soc., **109**, 2963 (1987).

По этому пути часто протекает окислительное присоединение галогеналканов посредством нуклеофильной атаки атома металла на атом углерода, связанный с галогеном. В этом примере атака Pd, приводящая к замещению Cl^-, является лимитирующей стадией, дальнейшее присоединение Cl^- происходит быстро[1]. Эти реакции не стереоселективны, что соответствует предложенному механизму. Для углеродного атома, напротив, наблюдается инверсия, что подчеркивает происходящее нуклеофильное замещение. Реакционная способность различных галогеналканов показывает, что стерические затруднения замедляют атаку, скорости реакции располагаются в последовательности

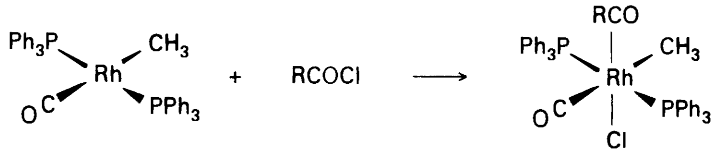
$$CH_3X > CH_3CH_2X > CHR_2X > \text{циклогексил-X} \quad X = \text{галоген}$$

Третий механизм включает участие радикалов; процесс ускоряется присутствием O_2 и освещением и является одноэлектронным:



Отсутствие стереоселективности, ингибирование радикальными ловушками, чувствительность к присутствию кислорода указывают на радикальный характер этого процесса. Галогеналкены, галогенарены и α-галогенэфиры взаимодействуют с $[Ir(CO)(PMe_3)_2Cl]$ по радикальному механизму[2].

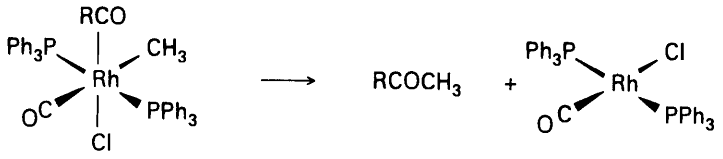
Реакция, обратная окислительному присоединению, называется **восстановительным элиминированием**. Как будет показано в гл. 17, сочетание окислительного присоединения и восстановительного элиминирования можно использовать для модифицирования органических соединений с целью их применения в каталитических циклах. Простой пример включает окислительное присоединение



[1] *Halpern J.*, Acc. Chem. Res., **3**, 386 (1970).

[2] *Labinger J. A., Osborne J. A., Coville N. J.*, Inorg. Chem., **19**, 3236 (1980).

с последующим восстановительным элиминированием



Суммарная реакция состоит в превращении ацилхлорида в кетон.

Известно три основных механизма окислительного присоединения: 1) неполярное присоединение, 2) начальная нуклеофильная атака на атом углерода неподеленной парой атома металла, 3) постадийное присоединение радикалов.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Поглощение фотона увеличивает энергию комплекса обычно на величину от 170 до 600 кДж/моль. Поскольку эти значения превышают типичные энергии активации, данный способ открывает новые направления реакций. Однако, когда высокая энергия фотона используется для обеспечения первичной реакции, реакция в обратном направлении почти всегда термодинамически благоприятна, поэтому значительная часть усилий при создании эффективных фотохимических систем направлена на поиск путей предотвращения обратных реакций.

14.15. Быстрые и задержанные реакции

В некоторых случаях возбужденное состояние диссоциирует почти сразу, как только образуется. Примерами служат образование пентакарбонильных интермедиатов, которые инициируют лигандное замещение в карбонилах

$$Cr(CO)_6 \xrightarrow{h\nu} Cr(CO)_5 + CO$$

и разрыв связи Co—Cl:

$$[Co^{III}(NH_3)_5Cl]^{2+} \xrightarrow{h\nu(\lambda<350\,\text{нм})} [Co^{II}(NH_3)_5]^{2+} + Cl\cdot$$

Оба эти процесса протекают менее чем за 10 пс и поэтому называются **быстрыми реакциями**.

Во второй реакции **квантовый выход**, т. е. количество прореагировавших молекул на моль поглощенных фотонов, увеличивается с уменьшением длины волны излучения (что соответствует возрастанию энергии фотонов). Избыток энергии по сравнению с энергией связи используется для образования новых фрагментов, при этом увеличивается вероятность, что они удалятся друг от друга в растворе, прежде чем рекомбинируют.

Некоторые возбужденные состояния существуют достаточно долго. Их можно рассматривать как энергетические изомеры основного состояния, которые могут принимать участие в **задержанных реакциях**. Возбужденное состояние $[Ru^{II}(bipy)_3]^{2+}$, образующееся при поглощении фотона в полосе зарядового переноса с металла на лиганд (разд. 13.4), можно рассматривать как комплекс Ru(III) с радикал-анионом в качестве лиганда. Его окислительно-восстановительные реакции могут быть объяснены добавлением энергии возбуждения (выраженной как потенциал с использованием соотношения $-FE = \Delta G$ и приравниванием ΔG к молярной энергии возбуждения) к восстановительному потенциалу основного состояния[1]:

$$[Ru(bipy)_3]^{3+} + e^- \longrightarrow [Ru(bipy)_3]^{2+}$$
$$E^\circ = +1{,}26\,В\,(-122\,кДж/моль)$$
$$[Ru(bipy)_3]^{2+} + h\nu\,(590\,нм) \longrightarrow [^{\neq}Ru(bipy)_3]^{2+}$$
$$\Delta G = +202\,кДж/моль$$
$$[Ru(bipy)_3]^{3+} + e^- \longrightarrow [^{\neq}Ru(bipy)_3]^{2+}$$
$$E^{\circ\neq} = -0,84\,В\,(+80\,кДж/моль)$$

Частицы в возбужденном электронном состоянии могут распадаться сразу или после некоторой задержки.

14.16. Реакции, обусловленные d–d-переходами или переносом заряда

Как было показано в разд. 13.3 и 13.4, существует два основных спектроскопически наблюдаемых типа электронного возбуждения в комплексах металлов, а именно d–d-переходы и переходы с переносом заряда. d–d-Переходы соответствуют в основном угловому перераспределению электронов внутри d-оболочки. В октаэдрических комплексах это перераспределение часто соответствует заселению M–L разрыхляющих e_g-орбиталей. Примером может служить переход $^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ($t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$) в $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. Заселенность разрыхляющей e_g-орбитали приводит к фотозамещению с квантовым выходом близким к 1 (точнее 0,6)

$$[Cr(NH_3)_6]^{3+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} [Cr(NH_3)_5(OH_2)]^{3+} + NH_3$$

Это быстрая реакция, протекающая менее чем за 5 пс.

При переходах с переносом заряда происходит *радиальное* перераспределение электронной плотности. Они соответствуют переходам электронов на преимущественно лигандные орбитали, если данный переход относится к типу переноса металл–лиганд, или на орбитали, связанные преимущественно с атомом металла, если перенос лиганд–металл. Первый процесс совпадает с окислением металла, а второй — с его восстановлением. Такое возбуждение обычно инициирует фотохимические окислительно-восстановительные реакции того же типа, который уже обсуждался для комплексов Co(III) и Ru(III).

[1] Обсуждение см. в [*Meyer T. J.*, «Exited state electron transfer». Prog. Inorg. Chem., **30**, 389 (1983)].

Хотя в качестве первого приближения установление взаимосвязи фотозамещения и фотоизомеризации с d–d-переходами, а фотохимических окислительно-восстановительных реакций — с переходами с переносом заряда очень полезно, это правило не является абсолютным. Например, нередко полоса переноса заряда приводит к фотозамещению непрямым путем:

$$[Co^{III}(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} [Co^{II}(NH_3)_5(OH_2)]^{2+} + Cl\cdot$$
$$[Co^{II}(NH_3)_5(OH_2)]^{2+} + Cl\cdot \longrightarrow [Co^{III}(NH_3)_5(OH_2)]^{3+} + Cl^-$$

В этом случае аквакомплекс, образующийся после гомолитического разрыва связи Co–Cl, окисляется атомом хлора. В результате кобальт остается окисленным Co(III) и становится замещенным. Наоборот, долгоживущее состояние ^{2}E для $[Cr(bipy)_3]^{3+}$ является чистым d–d-состоянием, которое неспособно к реакциям замещения в кислой среде. Его время жизни составляет несколько микросекунд и позволяет использовать избыток энергии в окислительно-восстановительных реакциях. Восстановительный потенциал (+1,3 В), рассчитанный при добавлении энергии возбуждения к значению для основного состояния, объясняет его свойства как хорошего окислителя, при этом он восстанавливается до $[Cr(bipy)_3]^{2+}$.

Хорошим первым приближением является установление взаимосвязи фотозамещения и фотоизомеризации с d–d-переходами, а фотохимических окислительно-восстановительных реакций — с переходами с переносом заряда, но это правило не абсолютно.

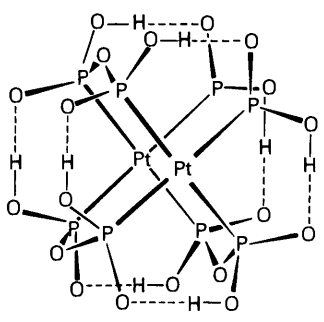
14.17. Переходы в системах со связью металл–металл

В гл. 13 уже встречались δ^*–δ-переходы для кратной связи металл–металл; не удивительно, что заселение разрыхляющей орбитали в системе металл–металл может иногда инициировать фотодиссоциацию. Более интересно, что такие возбужденные состояния, как было показано, инициируют многоэлектронные окислительно-восстановительные процессы.

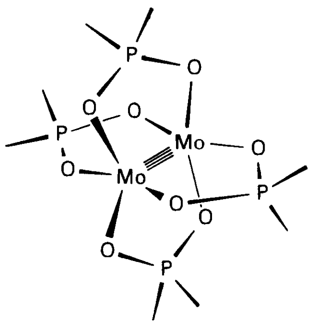
Одной из наиболее детально изученных систем является биядерный комплекс платины $[Pt_2(\mu\text{-}P_2O_5H_2)_4]^{4-}$, называемый обычно «PtPOP» (**15**)[1]. В основном состоянии в этом комплексе, содержащем два атома Pt(II) (d^8), отсутствуют связи металл—металл. Схема ВЗМО-НСМО показывает, что возбуждение заселяет связывающую орбиталь металл—металл (рис. 14.13). Самое низкое по энергии возбужденное состояние имеет время жизни 9 мкс. Это сильный восстановитель, в реакции происходит перенос электрона и перенос атома галогена. Наиболее интересны продукты окисления Pt(III)–Pt(III), которые содержат лиганды X^- (где X — галоген или псевдогалоген) на обоих концах и одинарную связь металл–металл. Облучение в присутствии $(Bu)_3SnH$ дает дигидридо-продукт, который способен отщеплять молекулярный водород.

Облучение содержащего четверную связь биядерного кластера $Mo_2(O_2P(OC_6H_5)_2)_4$ (**16**) излучением с длиной волны 500 нм в присутствии

[1] Химия этого интересного комплекса описана в [*Roundhill D. M.*, *Gray H. B.*, *Chi C. M.*, Acc. Chem. Res., **22**, 55 (1989)



15



16

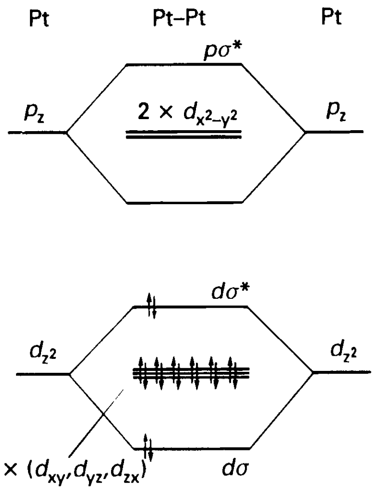


Рис. 14.13. Биядерный комплекс $[Pt_2(\mu\text{-}P_2O_5H_2)_4]^{4-}$. Структура состоит из двух квадратных комплексов, расположенных плоскостями друг к другу и удерживаемых вместе мостиковыми пирофосфитными лигандами. Принадлежащие атомам металла p_z–p_z- и d_{z^2}–d_{z^2}-орбитали взаимодействуют вдоль оси Pt–Pt. Остальные *p*- и *d*-орбитали считаются несвязывающими.

$ClCH_2CH_2Cl$ приводит к образованию этилена и присоединению двух атомов хлора к двум атомам молибдена с соответствующим двухэлектронным окислением[1]. Реакция протекает через одноэлектронные стадии и требует комплекс, в котором атомы металла блокированы за счет стерических затруднений. В присутствии малых лигандов протекает реакция фотохимического окислительного присоединения органической молекулы.

Заселение разрыхляющей орбитали связи металл–металл может иногда инициировать фотодиссоциацию; такое возбужденное состояние может приводить к фотохимическим многоэлектронным окислительно-восстановительным процессам.

[1] *Partigianoni C. M., Chang I. J., Nocera D.*, Coord. Chem. Rev., **105**, 97 (1990).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Jordan R. B., Reaction mechanisms of inorganic and organometallic systems. Oxford University Press, New York, 1998.

Wilkins R. G., Kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes. VCH, Weinheim, 1991.

Atwood J. D., Inorganic and organometallic reaction mechanisms. VCH, Weinheim, 1997.

Atwood J. D., «Mechanisms of reactions organometallic complexes». In: Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R. B. King, Vol. 4. Wiley, New York, 1994, pp. 2119–35.

Важные старые книги:

Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Пер. с англ. — М.: Мир, 1971. Эта книга — классическая в данной области.

Тоуб М. Механизмы неорганических реакций. Пер. с англ. — М.: Мир, 1975. Очень интересная трактовка.

Langford C. H., Gray H. B., Ligand substitution processes. W. A. Benjamin, New York, 1966. В этой книге вводятся обозначения ассоциативных и диссоциативных реакций.

Обзоры современных исследований:

Mechanisms of inorganic and organometallic reactions, ed. M. V. Twigg, Vols 1–8. Plenum Press, New York, 1983–94.

Preetz W., Peters G., Bublitz D., «Preparation and investigation of mixed octahedral complexes». Chem. Rev., **96**, 977 (1996).

УПРАЖНЕНИЯ

14.1 Классифицируйте перечисленные частицы как нуклеофилы или электрофилы: а) NH_3, б) Cl^-, в) Ag^+, г) S^{2-}, д) Al^{3+}.

14.2 Реакции $Ni(CO)_4$, в которых фосфины или фосфиты замещают CO, образуя ряд $Ni(CO)_3L$, протекают с одинаковой скоростью для различных фосфинов или фосфитов. К какому типу относятся эти реакции: *d* или *a*?

14.3 а) В первом эксперименте $^{36}Cl^-$ был добавлен в раствор при изучении *цис*—*транс*-изомеризации $[Co(en)_2Cl_2]^+$ для определения, сопровождается ли изомеризация замещением. б) Во втором эксперименте D замещал H в аммиачных лигандах в $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ и уменьшал скорость замещения NCS^- водой. В каком эксперименте исследовалась стехиометрия, а в каком — истинный механизм процесса?

14.4 Напишите уравнение скорости образования $[Mn(OH_2)_5X]^+$ из акваиона и X^-. Что бы вы предприняли для определения типа реакции: *d* или *a*?

14.5 Октаэдрические комплексы металлов в высокой степени окисления или *d*-металлов второго и третьего ряда менее лабильны, чем аналогичные комплексные соединения металлов в низкой степени окисления и *d*-металлов первого ряда. Объясните эти наблюдения на основе диссоциативной стадии, определяющей скорость реакции.

14.6 Комплексное соединение Pt(II) с тетраэтилдиэтилентриамином атакуется ионами Cl^- в 10^5 раз быстрее, чем аналогичное соединение с диэтилентриамином. Объясните это наблюдение, исходя из ассоциативного характера лимитирующей стадии.

14.7 Скорость потери хлорбензола PhCl из $[W(CO)_4L(PhCl)]$ увеличивается с увеличением конического угла L. Какой механизм реакции предполагают эти наблюдения? Когда PhCl замещается фосфиновым лигандом, скорость реакции зависит от концентрации фосфина (эксперименты проводились при низкой концентрации фосфина). Существуют ли противоречия между этими наблюдениями и механизмом, который можно предположить по данным о влиянии конического угла?

14.8 Объясняет ли возможность выделения $[Ni(CN)_5]^{3-}$ большую скорость замещения в $[Ni(CN)_4]^{2-}$?

14.9 Предложите двухстадийные синтезы *цис*- и *транс*-$[Pt(NH_3)Cl_2(NO_2)]^-$, исходя из $[PtCl_4]^{2-}$.

14.10 Как влияют на скорость реакции замещения в квадратном комплексе следующие изменения? а) Замена лиганда в *транс*-положении с H на Cl. б) Замена уходящей группы с Cl на I. в) Введение объемного заместителя в *цис*-лиганд. г) Увеличение положительного заряда комплекса.

14.11 Скорость атаки Co(III) входящей группой Y практически не зависит от природы Y, явное исключение составляет быстрая реакция с ионами OH^-. Объясните это отличие. Каковы ваши предположения о поведении комплекса в отсутствие брёнстедовской кислотности лигандов?

14.12 Предскажите продукты следующих реакций:
а) $[Pt(PR_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$
б) $[PtCl_4]^{2-} + 2PR_3$
в) *цис*-$[Pt(NH_3)_2(py)_2]^{2+} + 2Cl^-$

14.13 Расположите в порядке возрастания скоростей замещения H_2O следующие комплексы: а) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; б) $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$; в) $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$; г) $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$; д) $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$.

14.14 Определите влияние на скорость диссоциативно активируемых реакций комплексов Rh(III) а) увеличения общего заряда комплекса; б) изменения уходящей группы с NO_3^- на Cl^-; в) изменения входящей группы с Cl^- на I^-; г) изменения *цис*-лиганда с NH_3 на H_2O; д) замены лиганда этилендиамина на пропилендиамин при уходящем лиганде Cl^-.

14.15 Полагают, что механизм внедрения CO включает стадии

$$RMn(CO)_5 \rightleftharpoons (RCO)Mn(CO)_4$$
$$(RCO)Mn(CO)_4 + L \rightleftharpoons (RCO)MnL(CO)_4$$

На первой стадии образуется ацильный интермедиат и остается вакантная координационная позиция. На второй стадии входит лиганд. При высокой концентрации лиганда скорость реакции не зависит от [L]. С учетом этого ограничения, какую константу скорости можно определить из данных о скоростях?

14.16 Была исследована зависимость замещения хлорбензола PhCl пиперидином (pip) в комплексе $[W(CO)_4(PPh_3)(PhCl)]$ от давления. Был определен активационный объем +11,3 $см^3$/моль. Что говорит это значение о механизме процесса?

14.17 Напишите схемы внутрисферного и внешнесферного путей восстановления иона азидопентаамминкобальта(III) ионом $V^{2+}(aq)$. Какие экспериментальные данные могут быть использованы для различения этих двух путей?

14.18 Промежуточный продукт $[Fe(OH_2)_5(SCN)]^{2+}$ может быть обнаружен в реакции $[Co(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$ с $Fe^{2+}(aq)$, дающей $Fe^{3+}(aq)$ и $Co^{2+}(aq)$. Какие предположения о механизме реакции можно сделать на основании этого наблюдения?

14.19 Фотохимическое замещение трифенифосфином в комплексе $[W(CO)_5(py)]$ (py — пиридин) дает $W(CO)_5(P(C_6H_5)_3)$. В присутствии избытка фосфина квантовый выход приближается к 0,4. Исследование импульсного фотолиза дает спектр, который может соответствовать интермедиату $W(CO)_5$. Какой продукт и с каким квантовым выходом вы можете предсказать для замещения $[W(CO)_5(py)]$ в присутствии избытка триэтиламина? Чем инициируется эта реакция: переходами в поле лигандов или переходами ПЗМЛ?

14.20 Из спектра $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$, приведенного на рис. 13.9, сделайте предположения о длине волны, при которой возможно временное фотовосстановление Cr(III) в Cr(II), сопровождаемое окислением лиганда.

14.21 Взаимодействие $[Pt(Ph)_2(SMe_2)_2]$ с бидентатным лигандом 1,10-фенантролином (phen) дает $[Pt(Ph)_2phen]$. Существует кинетический путь с активационными параметрами $\Delta^{\neq}H = +101$ кДж/моль и $\Delta^{\neq}S = +42$ Дж/(моль·К). Предложите соответствующий механизм.

ЗАДАНИЯ

14.1 Раствор $[PtH_2(P(CH_3)_3)_2]$ состоит из смеси *цис*- и *транс*-изомеров. Добавление избытка $P(CH_3)_3$ приводит к образованию $[PtH_2(P(CH_3)_3)_3]$ в концентрации, которую можно обнаружить методом ЯМР. Этот комплекс быстро обменивается фосфиновыми лигандами с *цис*-изомером, но не с *транс*-изомером. Предложите путь протекания этого процесса. Какой из лигандов (H или $P(CH_3)_3$) обладает бо́льшим *транс*-эффектом? [*Packett D. L., Trogler W. G.*, Inorg. Chem., **27**, 1768 (1988)].

14.2 Дан следующий механизм для образования хелатного комплекса:

$$[Ni(OH_2)_6]^{2+} + L{-}L \leftrightarrows [Ni(OH_2)_6]^{2+}, L{-}L \qquad K_{равн}, \text{быстрая}$$
$$[Ni(OH_2)_6]^{2+}, L{-}L \leftrightarrows [Ni(OH_2)_5L{-}L]^{2+} + H_2O \qquad k_a, k_a'$$
$$[Ni(OH_2)_5L{-}L]^{2+} \leftrightarrows [Ni(OH_2)_4LL]^{2+} + H_2O \qquad k_b, k_b'$$

Выведите закон скорости образования хелата. Обсудите стадию, отличающуюся от аналогичной стадии для двух монодентатных лигандов. Было найдено, что образование хелатных комплексов с сильной связью металл–лиганд происходит с той же скоростью, что и образование комплексов с аналогичными монодентатными лигандами, но образование хелатов со слабой связью металл–лиганд часто происходит существенно медленнее. Предполагая I_d механизм, объясните эти наблюдения. [*Wilkins R. G.*, Acc. Chem. Res., **3**, 408 (1970)].

14.3 Комплекс $[PtH(PEt_3)_3]^+$ был исследован в дейтерированном ацетоне в присутствии избытка PEt_3, где Et — CH_3CH_2. В отсутствие избытка лиганда в спектре ЯМР ^1H в гидридной области находится два триплета. В избытке PEt_3 триплеты начинают сжиматься, причем форма линии зависит от концентрации лиганда. Приведите механизм, объясняющий действие избытка PEt_3.

14.4 Реакции замещения биядерного мостикового комплекса Rh(II) $[Rh_2(\mu\text{-}O_2CCH_3)_4XY]$ (**17**) были исследованы в работе [*Aquino M. A. S., Macartney D. H.*, Inorg. Chem., **26**, 2696 (1987)]. Скорости реакций показывают слабую зависимость от природы входящей группы. В таблице, приведенной ниже, показана зависимость константы скорости замещения от природы уходящей группы X и лиганда Y, находящегося у противоположного атома Rh (*транс-*), при 298 K. Какие заключения можно сделать о механизме замещения?

X	*Y*	*k*, *л/(моль · с)*
H_2O	H_2O	10^5–10^7
CH_3OH	CH_3OH	$2 \cdot 10^6$
CH_3CN	CH_3CN	$1{,}1 \cdot 10^5$
PPh_3	PPh_3	$1{,}5 \cdot 10^5$
CH_3CN	PR_3	10^7–10^9
PR_3	CH_3CN	10^{-1}–10^2
N-донор	H_2O	10^2–10^3

Отметим, что комплекс имеет d^7-конфигурацию для каждого атома Rh и одинарную связь Rh—Rh.

14.5 На рис. 14.14 [*Goddard J. B., Basolo F.*, Inorg. Chem., **7**, 936 (1968)] показаны наблюдаемые константы реакции первого порядка $[PdLBr]^+$ с различными Y^- с образованием $[PdLY]^+$, где L — $Et_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$. Отмечается крутой наклон для $S_2O_3^{2-}$ и нулевой наклон для $X = N_3^-$, I^-, NO_2^- и SCN^-. Предложите механизм.

14.6 Энтальпия активации для восстановления *цис*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ действием $Cr^{2+}(aq)$ составляет −24 кДж/моль. Объясните отрицательное значение энтальпии активации, см. [*Patel R. C., Ball R. E., Endicott J. F., Hughes R. G.*, Inorg. Chem., **9**, 23 (1970)].

14.7 Скорость восстановления $[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ действием Cr(II) на семь порядков меньше, чем скорость восстановления его сопряженного основания $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$ действием Cr(II). Для соответствующих восстановлений действием $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ различия меньше чем в 10 раз. Какой механизм предполагают эти наблюдения? Обсудите H_2O и OH^- как мостиковые лиганды.

14.8 Используя спектры ЯМР (рис. 14.15), оцените скорость обмена между свободным и координированным аммиаком для представленных алкильных комплексов Co(III). [*Guschl R. J., Brown T. L.*, Inorg. Chem., **13**, 959 (1974)].

14.9 Рассчитайте константы скорости для внешнесферных реакций по следующим данным. Сравните ваши результаты с измеренными значениями в последней колонке.

Реакция	k_1, *л/(моль · с)*	k_2, *л/(моль · с)*	$E°$, *В*	$k_{набл}$, *л/(моль · с)*
$Cr^{2+} + Fe^{2+}$	$2 \cdot 10^{-5}$	4,0	+1,18	$2,3 \cdot 10^3$
$[W(CN)_8]^{4-} + Ce(IV)$	$> 4 \cdot 10^4$	4,4	+0,90	$> 10^8$
$[Fe(CN)_6]^{4-} + MnO_4^-$	$7{,}4 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^3$	+0,20	$1,7 \cdot 10^5$
$[Fe(phen)_3]^{2+} + Ce(IV)$	$> 3 \cdot 10^7$	4,4	+0,36	$1,4 \cdot 10^5$

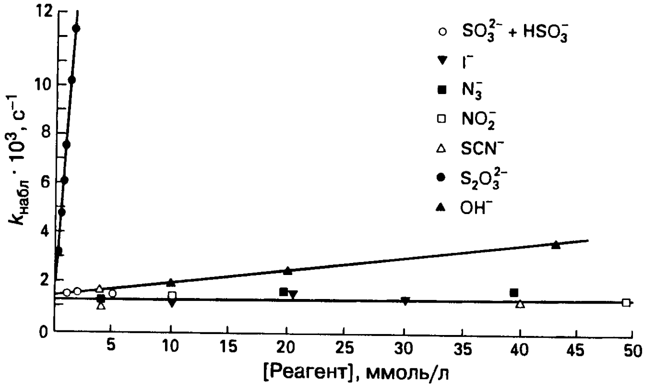
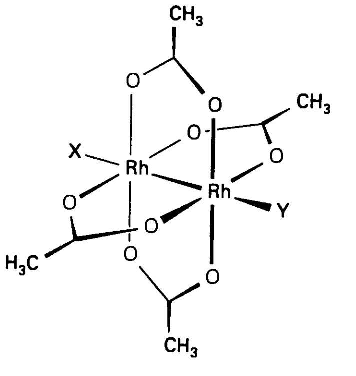
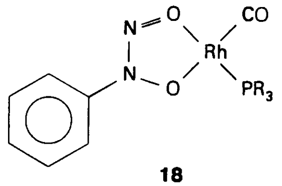


Рис. 14.14. Данные, необходимые для задания 14.5.



17



18

14.10 Окислительное присоединение CH_3I к комплексу Rh(I) (**18**) имеет выражение закона скорости

$$k_{набл} = k_s + k_2[CH_3I]$$

Величина k_s чувствительна к нуклеофильности растворителя. Было сделано предположение [*Basson S. J., Leipold J. G, Roodt A., Venter J. A.*, Inorg. Chim. Acta., **128**, 31 (1987)], что закон скорости подразумевает конкурирующие пути для начальной стадии: первый включает электрофильную атаку группой CH_3 с образованием пятикоординационного промежуточного соединения, а во втором растворитель образует пятикоординационное соединение до атаки CH_3I. Напишите пути окислительного присоединения и определите электрофильные и нуклеофильные стадии.

14.11 На рис. 14.16 из [*Muir W. R., Langford C. H.*, Inorg. Chem., **7**, 1032 (1968)] показана зависимость наблюдаемых констант скорости реакции первого порядка от $[X^-]$ для реакций

$$[Co(en)_2(dmso)(NO_2)]^{2+} + X^- \rightarrow [Co(en)_2(NO_2)X]^+ + dmso$$

Предположите, что все три реакции имеют один и тот же механизм. а) Если механизм относится к типу *D*, чему будет соответствовать константа лимитирующей скорость стадии? б) Если механизм относится к типу I_d, чему

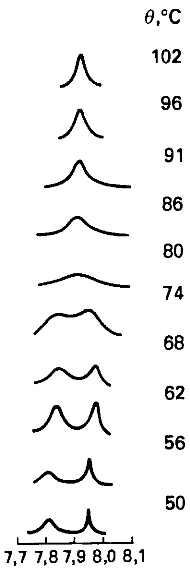


Рис. 14.15. Спектр ЯМР ^1H (100 МГц) к заданию 14.8.

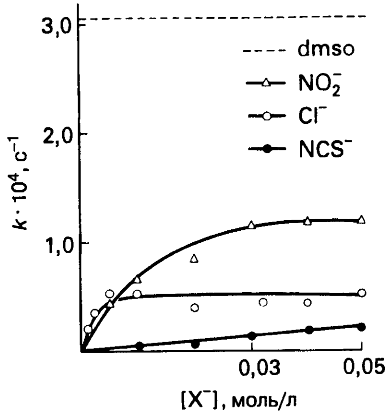


Рис. 14.16. Данные к заданию 14.11. Скорость реакции *цис*-$[Co(en)_2(dmso)(NO_2)]^{2+}$ как функция от концентрации входящего аниона X^-, где $X^- = NO_2^-$, Cl^- и NCS^-. Пунктирная линия показывает скорость реакции обмена dmso.

будет соответствовать константа лимитирующей скорость стадии? в) Каково значение факта, что константа скорости обмена dmso больше, тем предельные значения для анионных атак? г) Пределы констант скоростей составляют $5 \cdot 10^{-4}\,с^{-1}$, $1{,}2 \cdot 10^{-4}\,с^{-1}$ и приблизительно $1 \cdot 10^{-4}\,с^{-1}$ для Cl^-, NO_2^- и NCS^- соответственно. Очевидно ли преобладание D или I_d механизма?

15 МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ГРУПП

По химическим свойствам водородные соединения и алкильные производные элементов главных групп во многом похожи. Отчасти это объясняется близостью величин электроотрицательности для водорода и углерода, в результате прочность и полярность связей элемент–углерод подобны аналогичным параметрам связей элемент–водород. В этой главе рассмотрены металлоорганические соединения элементов главных групп, включая группу цинка, которая обладает существенным сходством с остальными группами. Металлоорганические соединения элементов d- и f-блоков рассматриваются в гл. 16, а роль металлоорганических соединений в каталитических процессах — в гл. 17. Будет показано, что большинство металлоорганических соединений можно получить по одной из четырех реакций формирования связи М—С. Более того, многие их свойства можно систематизировать на основе небольшого числа классов реакций. Одна из особенностей, на которую следует обратить внимание, связана с важной ролью стерической перегруженности пространства вокруг центрального атома. Полагают, что эта перегруженность приводит к способности некоторых металлоорганических соединений противостоять гидролизу и позволила синтезировать соединения, содержащие кратные связи между атомами тяжелых элементов.

Одним из основоположников химии металлоорганических соединений элементов главных групп был английский химик Э. Франкленд, который изучал органические производные мышьяка во время работы над докторской диссертацией в Германии. В 1848 г. он впервые синтезировал диметилцинк и в течение последующих 14 лет открыл $Zn(C_2H_5)_2$, $Hg(CH_3)_2$, $Sn(C_2H_5)_4$ и $B(CH_3)_3$. Он также разработал методы применения цинкорганических соединений в органическом синтезе и ввел термин «металлоорганический» в лексикон химиков.

Органические производные лития, магния, бора, алюминия и кремния привлекли особое внимание в начале XX в. Ряд успешных исследований привел к важным способам промышленного применения металлоорганических соединений, в частности как катализаторов полимеризации алкенов и в производстве полимеров на основе кремния. С 1960-х гг. в синтетических исследованиях металлоорганических соединений преобладало изучение соединений элементов d-блока, но возрождение интереса к металлоорганическим соединениям элементов главных групп привело к открытию новых классов соединений и расширило наши знания о типах связи и реакциях соединений элементов s- и p-блоков.

КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И СТРУКТУРА

Соединение относят к «металлоорганическим», если оно содержит хотя бы одну связь металл–углерод (М—С). В этом смысле составная часть «металло...» трактуется достаточно широко, поскольку рассматриваются соединения не только истинных металлов, но и таких элементов, как бор, кремний, мышьяк. Для подчеркивания различий в пределах этого широкого класса соединений далее для связей углерода будут использованы обозначения Е—С, где Е — неметалл *p*-блока, и М—С, когда М — истинный металл.

15.1. Номенклатура

Металлоорганические соединения элементов *s*-блока обычно называют в соответствии с названиями заместителей, используемыми в органической химии (табл. 15.1), например метиллитий для $Li_4(CH_3)_4$. Соединения, имеющие преимущественно ионный характер, называют как соли, например нафталид натрия $Na[C_{10}H_8]$. Элементоорганические соединения *p*-блока часто называют, как обычные органические вещества, например триметилбор $B(CH_3)_3$. Они могут быть также названы как производные от их водородных аналогов, например: триметилборан $B(CH_3)_3$, тетраметилсилан $Si(CH_3)_4$, триметиларсин $As(CH_3)_3$.

Таблица 15.1. Названия наиболее распространенных органических заместителей в металлоорганической химии[a]

Формула	*Систематическое название*	*Альтернативное название (и обозначение)*
CH_3-	Метил	(Me)
CH_3CH_2-	Этил	(Et)
$(CH_3)_2CH-$	1-Метилэтил	Изопропил (^{i}Pr)
$CH_2{=}CHCH_2-$	2-Пропенил	Аллил
$(CH_3)_2CHCH_2-$	2-Метипропил	Изобутил (^{i}Bu)
$(CH_3)_3C-$	1,1-Диметилэтил	*трет*-Бутил (^{t}Bu)
C_5H_5	Циклопентадиенил	(Cp)
C_6H_5-	Фенил	(Ph)
$H_2C{=}$	Метилен	
$HC{\equiv}$	Метилидин	

[a] Более подробные данные см. в дополнительной информации 1.

Номенклатура, которая использована в этой книге для металлоорганических соединений элементов главных групп, не включает строгого указания степени окисления, но иногда полезно отмечать степень окисления металла при рассмотрении свойств соединения. Как и в любой другой области неорганической химии, степень окисления элемента полезна для отслеживания электронных переходов и предсказания возможных типов реакций, но ее нельзя интерпретировать как реальный заряд атома. При определении степени окисления

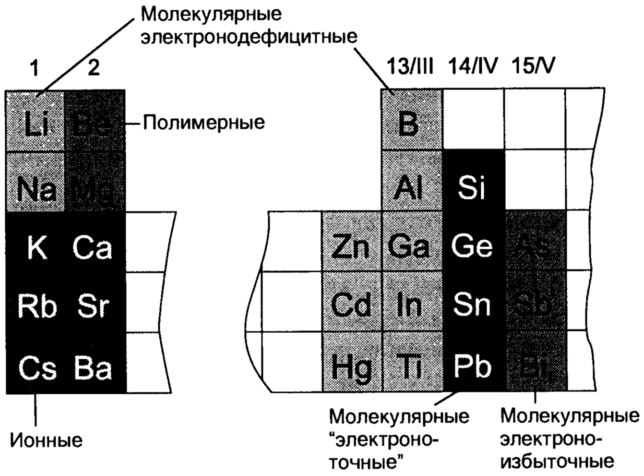


Рис. 15.1. Классификация метильных соединений металлов и неметаллов.

атома металла в металлоорганическом соединении принято рассматривать органическую часть соединения как анион. Например, в диметилртути $Hg(CH_3)_2$ каждой группе CH_3 приписывается заряд −1, что означает (поскольку сумма всех степеней окисления атомов в нейтральной молекуле равна нулю) для ртути степень окисления +2. В бис(циклопентадиенил)магнии $Mg(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$[1] для группы C_5H_5 предполагается заряд −1, поэтому степень окисления магния равна +2.

При определении степени окисления органических групп, присоединенных к атому металла, они рассматриваются как анионы.

15.2. Сопоставление с водородными соединениями

Полярность и прочность многих связей Е—С подобна соответствующим параметрам связей Е—Н. В результате существует структурное и химическое сходство между алкильными соединениями и их простейшими водородными аналогами, как видно из сопоставления рис. 15.1 и 8.2. Из анализа значений электроотрицательности следует, что алкильные соединения элементов *s*-блока имеют существенно полярные связи $M^{\delta+}{-}C^{\delta-}$. «Электроноточные» соединения элементов группы 14/IV и электроноизбыточные соединения групп 15/V и 16/VI имеют менее полярные связи М—С[2].

Полярность связей элемент — углерод находится в согласии с величинами электроотрицательности.

[1] Обозначение η^5 указывает, что лиганд присоединяется к атому металла пятью позициями; это обозначение объясняется более подробно в разд. 15.8.

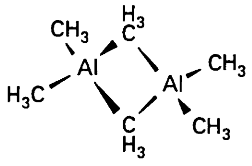
[2] О термине «электроноточные» соединения см. примечание на с. 405 т. 1. — (*Прим. ред.*).

15.3. Структура и связь

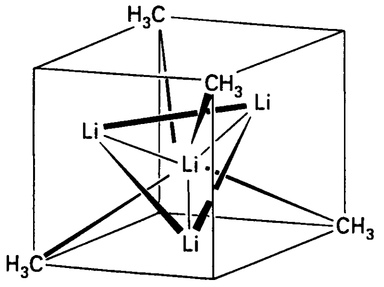
Существуют некоторые тонкие различия между металлоорганическими соединениями и бинарными водородными соединениями, которые возникают отчасти из-за стремления алкильных групп не образовывать ионные связи. Например, молекулярные структуры триметилалюминия (**1**) и метиллития (**2**) резко контрастируют с ионными (солеобразными) твердыми гидридами AlH_3 и LiH. Даже более ионное соединение метилкалий кристаллизуется в структурном типе арсенида никеля, а не каменной соли, в которой кристаллизуется гидрид калия. Следует вспомнить, что структура арсенида никеля типична для сочетания «мягкий катион — мягкий анион» (разд. 2.9). Существует ряд электронодефицитных соединений типа триметилалюминия, которые могут содержать трехцентровые двухэлектронные связи, аналогичные мостиковым связям B—H—B в диборане (разд. 8.9).

а) Металлоорганические соединения элементов *s*-блока

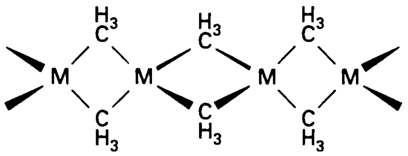
В неполярных растворителях метиллитий состоит из тетраэдра, образованного атомами лития, каждая грань которого объединена мостиковой метильной группой (**2**). Как и в случае $Al_2(CH_3)_6$, удобнее описывать связи с помощью локализованных молекулярных орбиталей. Так, полносимметричная комбинация трех 2*s*-орбиталей Li на каждой грани тетраэдра Li_4 и одной гибридной sp^3-орбитали CH_3 дает орбиталь, на которой может разместиться одна электронная пара (рис. 15.2), что приводит к образованию **четырехцентровой двухэлектронной связи** ((4c–2e)-связь). Более низкая энергия орбитали атома C по сравнению с орбиталями атомов Li говорит о том, что связывающая пара электронов будет преимущественно располагаться на группе CH_3 в соответствии с наблюдаемым карбанионным характером молекулы. Анализ связей в этих соединениях показывает, что взаимодействие $Li–CH_3$ имеет приблизительно на 90% ионный характер. Диметилбериллий и диметилмагний существуют в виде полимерных структур с двумя мостиковыми (3c–2e)-связями между каждыми двумя атомами металла (**3**).



1



2 $Li_4(CH_3)_4$



3 M = Be или Mg

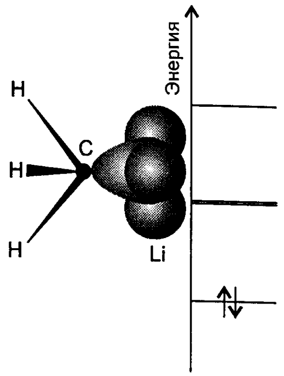


Рис. 15.2. Взаимодействие между sp^3-орбиталью метильной группы, центрированной на грани, и 2*s*-орбиталями атомов Li, образующих грань тетраэдра в $Li_4(CH_3)_4$, приводит к формированию полносимметричной связывающей (4c–2e)-орбитали. Следующая по энергии орбиталь является дважды вырожденной и несвязывающей. Самая верхняя орбиталь — разрыхляющая.

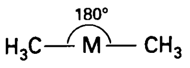
Известны соединения с преимущественно ионным характером связи, где щелочные металлы объединены с циклическими или полициклическими аренами (которые могут принимать электрон на свои π^*-орбитали). Одно из таких соединений — ранее упомянутый нафталид натрия: он содержит радикал-анион $[\cdot C_{10}H_8]^-$, в котором единственный неспаренный электрон занимает разрыхляющую π-орбиталь нафталина. Из-за делокализации заряда эффективный радиус аниона велик и электростатическое взаимодействие между катионом и анионом слабое. В результате соль, которая содержит такой ароматический радикал-анион, слабо диссоциирует в полярных апротонных растворителях типа тетрагидрофурана или трис(диметиламин)фосфиноксида $((CH_3)_2N)_3PO$.

> Метильные соединения лития, натрия, бериллия, магния и алюминия ассоциированы посредством алкильных мостиков; для их описания удобно использовать многоцентровые двухэлектронные связи.

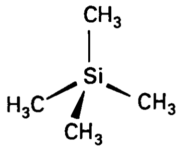
б) Группа цинка

Главная особенность металлов 12-й группы — образование линейных молекулярных соединений типа $Zn(CH_3)_2$, $Cd(CH_3)_2$ и $Hg(CH_3)_2$, которые не ассоциированы ни в твердом, ни в жидком, ни в газообразном состоянии, ни в растворах в углеводородах.

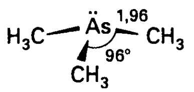
Элементы 12-й группы имеют два валентных электрона, и линейные мономерные структуры говорят о том, что они предоставляют эти электроны для образования молекул с локализованными (2c–2e)-связями (**4**). В отличие от бериллия и магния в аналогичных соединениях, эти элементы не заполняют свои валентные оболочки посредством ассоциации через алкильные мостики. Следует отметить общую склонность к линейной координации у металлов



4 M = Zn,Cd,Hg



5



6

с d^{10}-конфигурацией, таких как Cu(I), Ag(I) и Au(I) в 11-й группе (например, $[N{\equiv}C{-}M{-}C{\equiv}N]^-$, M=Ag, Au). Эту закономерность иногда объясняют с привлечением *pd*-гибридизации в ионе M^+, которая приводит к орбиталям, предпочитающим линейное присоединение лигандов (весьма похоже на *spd*-гибридизацию, проиллюстрированную на рис. 9.23).

в) Группа бора

В отличие от BH_3, который существует как димер, триметилбор — мономерное молекулярное соединение, вероятно, из-за стерического отталкивания, которое возникало бы между метильными группами в мостиковой структуре. Подтверждением этого предположения служит способность к димеризации алкилалюминиевых соединений с бóльшими по размеру атомами Al: они образуют (3c–2e)-связи, построенные объединением орбиталей от двух атомов Al и мостиковых CH_3-групп (как в (**1**)). Однако $Ga(CH_3)_3$ — мономер, хотя Ga больше, чем Al; таким образом, размер не является единственным определяющим фактором.

> Размер атома — важный, но не единственный фактор, определяющий образование димеров у алкильных соединений элементов группы 13/III.

г) Группы углерода и азота

«Электроноточные» соединения группы углерода, например тетраметилсилан (**5**), и электроноизбыточные соединения группы азота, например триметиларсин (**6**), адекватно описываются обычными локализованными (2c–2e)-связями, а их геометрию можно объяснить на основе модели ОЭПВО. Однако простейшая модель ОЭПВО не может объяснить тот факт, что валентные углы C–E–C для триметильных соединений тяжелых элементов (мышьяк и сурьма) близки к 90°. Эти углы напоминают валентные углы соответствующих водородных соединений AsH_3 и SbH_3 (табл. 8.3).

> «Электроноточные» соединения группы 14/IV и электроноизбыточные соединения группы 15/V описываются локализованными (2c–2e)-связями, в большинстве случаев их геометрию можно предсказать на основе модели ОЭПВО.

15.4. Устойчивость

Надежные значения энергий образования Гиббса для металлоорганических соединений, как правило, недоступны, поэтому далее для приблизительной оценки устойчивости соединений по отношению к распаду на простые вещества использованы величины энтальпии образования (табл. 15.2). Наблюдаемые при этом закономерности подобны таковым для водородных соединений элементов *p*-блока: метильные соединения легких элементов групп с 13/III по 15/V явля-

Таблица 15.2. Стандартные молярные энтальпии образования газообразных метильных производных элементов *p*-блока ($\Delta_f H°$, кДж/моль)[a)]

Период	*12*	*13/III*	*14/IV*	*15/V*
2		$B(CH_3)_3$ −124	$C(CH_3)_4$ −167	$N(CH_3)_3$ −24
3		$Al(CH_3)_3$ −74	$Si(CH_3)_4$ −239	$P(CH_3)_3$ −101
4	$Zn(CH_3)_2$ +53	$Ga(CH_3)_3$ −45	$Ge(CH_3)_4$ −71	$As(CH_3)_3$ +13
5	$Cd(CH_3)_2$ +101	$In(CH_3)_3$ > 0	$Sn(CH_3)_4$ +21	$Sb(CH_3)_3$ +32
6	$Hg(CH_3)_2$ +94	$Tl(CH_3)_3$ > 0	$Pb(CH_3)_4$ +136	$Bi(CH_3)_3$ +194

a) *Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Shumm R. H., Halow I., Baiky S. M., Churney K. L., Nuttall R. L.*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **11**, Supplement 2 (1982); *O'Neill M. E., Wade K.* In: Comprehensive organometallic chemistry, ed. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel. Pergamon, Oxford, 1982.

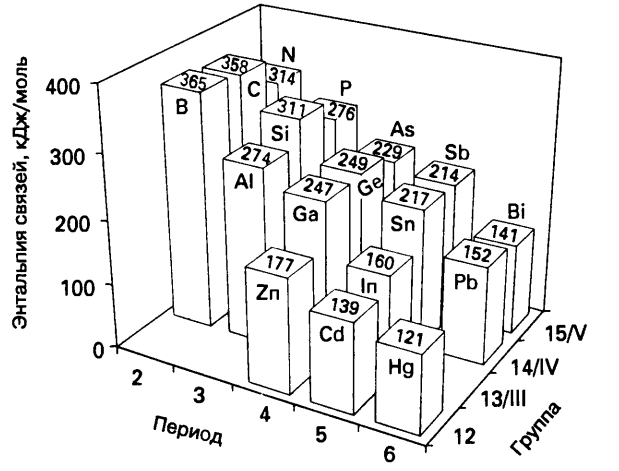


Рис. 15.3. Усредненные энтальпии связей M–C (кДж/моль) при 298 K [*O'Neill M. E., Wade K.* In: Comprehensive organometallic chemistry, ed. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel. Pergamon, Oxford, 1982].

ются экзотермическими по отношению к простым веществам, но экзотермический характер уменьшается вниз по группе, и соединения тяжелых элементов образуются эндотермически.

Относительная неустойчивость соединений тяжелых элементов в группах зависит частично от уменьшения прочности связи M–C (рис. 15.3). Общая закономерность уменьшения прочности связи E–C вниз по главным группам наблюдается и для других типов связей, например связи E–H (см. рис. 8.11). Как и аналогичные водородные соединения, эндотермические металлоорганические соединения тяжелых металлов чувствительны к гомолитическому разрыву связи M–C. Например, при нагревании $Pb(CH_3)_4$ в газовой фазе он претерпевает гомолитический разрыв связи Pb–C с образованием радикалов CH_3. Подобным образом диметилкадмий может разлагаться со взрывом.

Метильные соединения легких элементов групп с 13/III по 15/V экзотермичны, но экзотермический характер уменьшается вниз по группам, и соединения тяжелых элементов эндотермичны.

15.5. Получение

Большинство металлоорганических соединений может быть синтезировано при использовании одного из четырех типов реакций, приводящих к образованию связи M–C: реакция металла с органическим галогенидом, замещение металла, реакция обмена и реакция гидрометаллирования.

а) Реакции с металлом и трансметаллирование

В общем виде уравнение реакции электроположительного металла M и галогензамещенного углеводорода записывается как

$$2M + RX \rightarrow MR + MX$$

где RX — алкил- или арилгалогенид. Например, метиллитий промышленно производят по реакции

$$8Li + 4CH_3Cl \rightarrow Li_4(CH_3)_4 + 4LiCl$$

С другими активными металлами, например магнием, алюминием и цинком, реакция в основном дает металлоорганические галогениды. Известный пример — синтез реактива Гриньяра, магнийалкилгалогенида:

$$Mg + CH_3Br \xrightarrow{\text{диэтиловый эфир}} CH_3MgBr$$

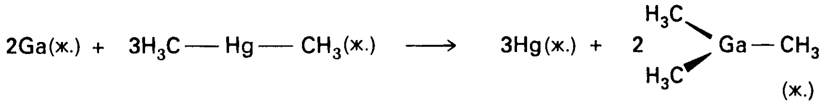
В **реакции трансметаллирования** один атом металла замещает другой

$$M + M'R \rightarrow M' + MR$$

Эта реакция возможна, когда металл M более активен электрохимически, чем M′ (M′ обычно Hg), поэтому реакция аналогична простой неорганической реакции, в которой один металл замещается в соединении металлом с более

отрицательным стандартным потенциалом. Предполагаемый результат реакции трансметаллирования совпадает с электрохимическим рядом, хотя условия проведения реакции весьма отличаются от условий определения стандартных потенциалов. С несколько меньшей точностью результат реакции может быть также предсказан на основе значений электроотрицательности: металл с более низкой электроотрицательностью стремится заместить металл с более высокой электроотрицательностью.

Поскольку все металлы групп 1, 2 и 13/III имеют более отрицательные стандартные потенциалы, чем ртуть, реакцию трансметаллирования можно провести между ними и диметилртутью



В этой реакции галлий ($E°(Ga^{3+}/Ga) = -0{,}53$ В) вытесняет ртуть ($E°(Hg^{2+}/Hg) = +0{,}85$ В) из диметилртути.

Трансметаллирование возможно, когда замещающий металл более активен электрохимически, чем вытесняемый.

б) Реакции обмена

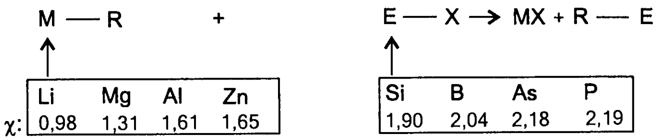
Реакции обмена между металлоорганическими соединениями MR и бинарными галогенидами EX широко применяются в синтетической практике химии металлоорганических соединений:

$$MR + EX \rightarrow MX + ER$$

Приблизительный, но поучительный взгляд на эту реакцию состоит в том, что в ней происходит обмен между формальным карбанионом (R^-) и галогенид-анионом (X^-). Обменные реакции — эффективный путь получения большого числа элементоорганических соединений, наиболее распространенными реагентами являются алкиллитиевые, алкилмагниевые, алкилалюминиевые соединения и галогениды элементов групп с 13/III до 15/V:

$$Li_4(CH_3)_4 + SiCl_4 \longrightarrow 4LiCl + Si(CH_3)_4$$
$$Al_2(CH_3)_6 + 2BF_3 \longrightarrow 2AlF_3 + 2B(CH_3)_3$$

Направление реакции часто можно предсказать на основе величин электроотрицательности или представлений о жестких и мягких кислотах и основаниях. С точки зрения электроотрицательности, углеводородные группы образуют более прочные ковалентные, а не ионные связи, поэтому углеводородные группы стремятся образовать связь с более электроотрицательными элементами; галогены предпочитают образовывать ионные соединения с наиболее электроположительными металлами. Коротко говоря, алкильные или арильные группы мигрируют от менее электроотрицательного к более электроотрицательному элементу:

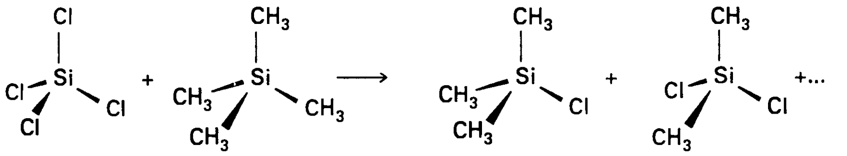


Когда электроотрицательности приблизительно равны, корректное предсказание можно сделать на основе того, что химически более мягкий элемент будет объединяться с органической группой, а более жесткий — с фторидом или хлоридом. Однако предсказания на основе электроотрицательности или «мягкости–жесткости» надо делать с определенной осторожностью. Например, нерастворимый продукт или реагент могут изменить результат, как в реакции (здесь sol = ТГФ)

$$SnPh_4(sol) + HgBr_2(sol) \rightarrow HgPhBr(тв.) + Ph_3SnBr(sol)$$

где HgPhBr оказывается нерастворимым в тетрагидрофуране.

Обменные реакции, в которых участвуют одинаковые центральные атомы, часто называют **реакциями перераспределения**. Например, тетрахлорид кремния и тетраметилкремний (тетраметилсилан) при нагревании претерпевают перераспределение, образуя различные хлорметилсиланы:



Образование соединений со смешанным замещением благоприятно с точки зрения энтропии, поскольку случайное распределение лигандов дает более разупорядоченное окружение, чем лигандное окружение в исходных соединениях.

> Реакции обмена можно представить как обмен формального карбаниона (R^-) и галогенид-аниона (X^-). Алкильные или арильные группы стремятся мигрировать от менее электроотрицательного элемента к более электроотрицательному.

Пример 15.1. ***Классификация и предсказание возможной реакции образования связи М–С.***

Определите тип реакции, которая может произойти между $Al_2(CH_3)_6$ и $GeCl_4$.

Ответ. Поскольку присутствуют металлоорганическое соединение и галогенид металла, можно предположить, что они будут участвовать в реакции обмена. Металлоорганическое соединение содержит более электроположительный атом металла (алюминий), чем центральный атом в галогениде (германий), таким образом, реакция

$$3GeCl_4 + 2Al_2(CH_3)_6 \rightarrow 3Ge(CH_3)_4 + 4AlCl_3$$

термодинамически благоприятна. Так оно и есть на самом деле, данная реакция используется как удобный метод синтеза.

Вопрос 15.1. Какие продукты наиболее вероятны в реакции между магнием и диметилртутью?

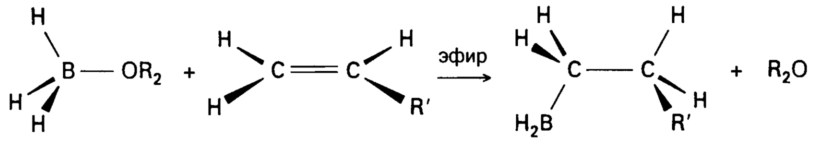
в) Реакции гидрометаллирования

В результате присоединения гидрида металла к алкену образуется алкилметаллическое соединение:

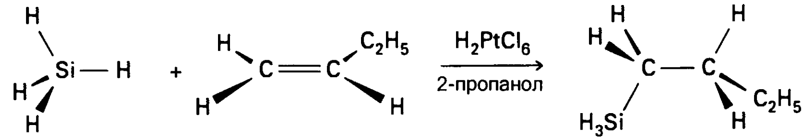
$$EH + H_2C{=}CH_2 \rightarrow ECH_2{-}CH_3$$

Эта реакция происходит благодаря высокой прочности связи С–Н по сравнению с большинством связей Е–Н и осуществляется для большого числа соединений, содержащих связи Е–Н. Некоторые примеры уже рассматривались в гл. 8, наиболее важные среди них

1. *Гидроборирование* (разд. 8.9)



2. *Гидросилилирование* (разд. 8.12)



В реакциях гидроборирования и гидросилилирования несимметричных алкенов объемные группы, содержащие В и Si, присоединяются к менее стерически заслоненному углеродному атому, а маленький атом водорода присоединяется к более заслоненному атому углерода, как показано выше.

> Гидроборирование и гидросилилирование алкенов приводит к образованию связей бор–углерод и кремний–углерод.

15.6. Химические свойства

Реакционная способность металлоорганических соединений электроположительных элементов в основном определяется карбанионным характером органической части и доступностью координационного места у центрального атома металла.

а) Окисление

Все металлоорганические соединения относятся к потенциальным восстановителям; соединения электроположительных элементов действительно сильные восстановители. Важно с осторожностью обращаться с этими потенциально пожароопасными веществами, поскольку многие металлоорганические соединения пирофорны (самопроизвольно воспламеняются при контакте с воздухом). Сильные восстановительные свойства также создают опасность взрыва, если соединения смешивают с большим количеством окислителя.

Все металлоорганические соединения электроположительных металлов, которые имеют свободные валентные орбитали или легко распадаются на фрагменты со свободными орбиталями, пирофорны. К ним относятся $Li_4(CH_3)_4$, $Zn(CH_3)_2$, $B(CH_3)_3$ и $Al_2(CH_3)_6$. С летучими пирофорными соединениями, например $B(CH_3)_3$, можно работать в вакуумной системе (дополнение 8.1), для исследования менее летучих, но чувствительных к воздуху металлоорганических соединений используется аппаратура с инертной атмосферой (дополнение 15.1). Такие соединения, как $Si(CH_3)_4$ и $Sn(CH_3)_4$, не имеющие низких по энергии свободных орбиталей, требуют повышенной температуры для инициирования горения, и с ними можно работать на воздухе. Горение многих металлоорганических соединений протекает по радикальному цепному механизму.

Все металлоорганические соединения — потенциальные восстановители; соединения электроположительных элементов действительно сильные восстановители. Все металлоорганические соединения электроположительных металлов, имеющие свободные валентные орбитали или распадающиеся на фрагменты со свободными орбиталями, пирофорны.

б) Нуклеофильные (карбанионные) свойства

Частичный отрицательный заряд органической группы, присоединенной к электроположительному металлу, приводит к тому, что группа является сильным нуклеофилом и основанием Льюиса. Это свойство часто называют **карбанионным характером (свойством)** органической группы, хотя соединение не относится к ионным.

Соединения алкиллития, алкилалюминия и реактивы Гриньяра — наиболее распространенные карбанионные реагенты в лабораторной синтетической химии; карбанионный характер наименее выражен в случае неметаллических элементов бора и кремния. Нуклеофильные свойства металлоорганических соединений были описаны в разд. 15.5 в связи с образованием связей M–C. Как следует из схемы 15.1, карбанионные свойства находят много других синтетических применений. Например, группа $R^{\delta-}$ металлоорганического соединения атакует карбонильный атом углерода в кетоне, и в результате гидролиза образуется третичный спирт. Подобным образом альдегиды могут быть превращены во вторичные спирты взаимодействием с металлоорганическим соединением и последующим гидролизом. Существует много примеров использования обменных реакций для получения металлоорганических соединений элементов

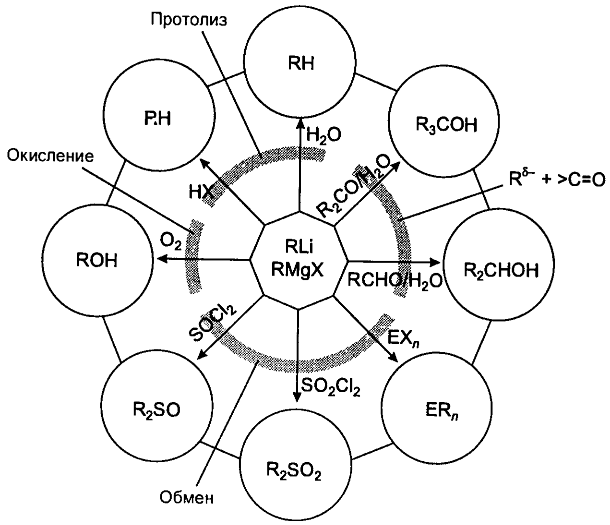


Схема 15.1. Типичные реакции протолиза, атаки на карбонил, обмена и окисления алкиллитиевых соединений и реактивов Гриньяра; X = галогенид; E = B, Si, Ge, Sn, Pb, As и Sb.

p-блока, а также сульфонов и сульфоксидов при обработке SO_2Cl_2 и $SOCl_2$ алкиллитием или реактивом Гриньяра. Многие из этих реакций подробно рассмотрены далее в этой главе.

Дополнение 15.1. ***Аппаратура для работы в инертной атмосфере***

Со многими металлоорганическими соединениями работают в инертной атмосфере, так как они быстро реагируют с кислородом, влагой, диоксидом углерода. Простейший (принципиально) пример этой техники — **сухая камера (или бокс) с инертной атмосферой** (рис. Д15.1). Эта аппаратура позволяет производить манипуляции в большом металлическом сооружении, заполненном азотом, аргоном или гелием. Емкость имеет окно и плотно присоединенную пару резиновых перчаток, которые используют для манипуляций с реактивами внутри бокса. Кроме того, бокс имеет источник чистого инертного газа и переходную камеру (шлюз), которая позволяет перемещать предметы в бокс и извлекать из него без попадания внутрь воздуха. Поскольку воздух медленно диффундирует в бокс через резиновые перчатки, обычно поддерживают чистоту атмосферы в камере с помощью рециркуляции и постоянной очистки инертного газа или непрерывно продувая его через камеру.

Другой распространенный метод работы с чувствительными к воздуху соединениями — использование стандартной стеклянной аппаратуры, сконструированной так, что инертная атмосфера поддерживается внутри прибора. Обычно эта аппаратура оснащена боковыми отводами для откачки воздуха и введения инертного газа (рис. Д15.2). Когда приборы, содержащие чувствительные к воздуху вещества, необходимо перемонтировать, во вскрываемую колбу по-

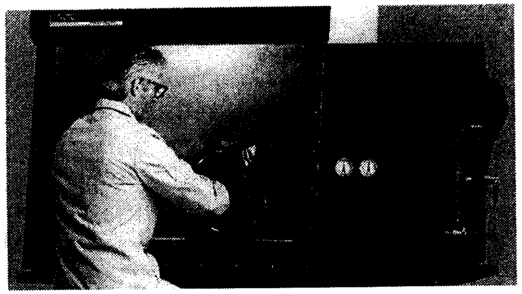


Рис. Д15.1. Сухая камера (бокс) для работы в инертной атмосфере. Дверца, соединяющая переходную камеру с атмосферой, расположена справа. Вакуумный насос используется для откачки шлюзовой камеры, которая затем заполняется инертным газом, перед тем как произвести перемещение предметов в рабочую камеру. Система также содержит циркуляционный насос и колонки, которые поглощают воду и кислород из атмосферы бокса. [С разрешения LabConco, Kansas City, MO.]

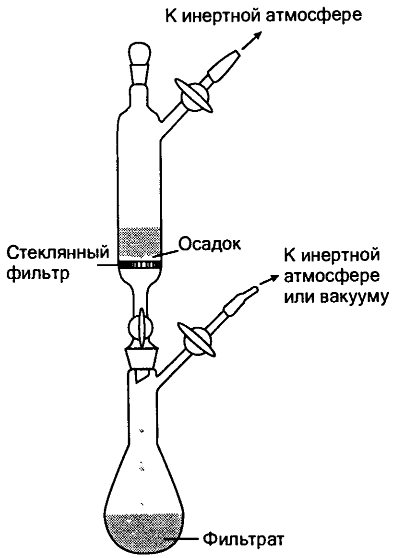


Рис. Д15.2. Типичный прибор Шленка для работы в инертной атмосфере. В этом приборе реакционная смесь была отфильтрована в верхней части аппаратуры, а фильтрат собран в нижней трубке Шленка.

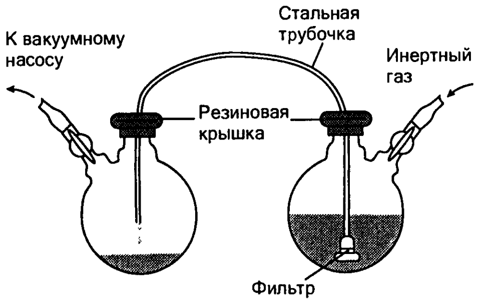


Рис. Д15.3. Фильтрование и перенос жидкости за счет разности давлений через трубочку из нержавеющей стали (канюлю).

дается инертный газ. Этот тип аппаратуры может быть использован для всех стандартных синтетических операций, таких, как реакции в растворе, фильтрование и кристаллизация. Такие приборы часто называют **аппаратами Шленка** в честь немецкого химика Вильгельма Шленка, который предложил основы данной методики в своих пионерских исследованиях в области металлоорганической химии в первой четверти XX в.

В разновидностях описанного выше метода для переноса растворов, чувствительных к воздуху, используются шприцы или металлические гибкие небольшого диаметра трубочки (канюли). Для этих процедур используется колба со специальной резиновой крышкой, которую можно проткнуть иглой шприца или канюлей. На рис. Д15.3 показан процесс переноса раствора из одной колбы в другую с помощью стальной трубочки за счет разного давления инертного газа в них.

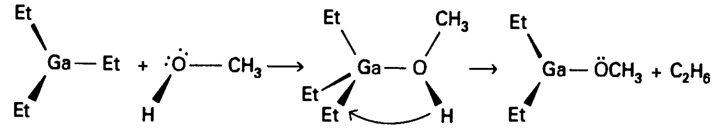
Рекомендуемая литература

Organometallic synthesis, ed. J. J. Eisch. Vol. 2. Academic Press, New York, 1981.

Experimental organometallic chemistry: a practicum in synthesis and characterization, ed. A. L. Wayda, M. Y. Darensbourg. ACS Symposium Series 357. American Chemical Society, Washington, DC, 1988.

Shriver D. F., Drezdzon M. A., The manipulation of air-sensitive compounds. Wiley, New York, 1986.

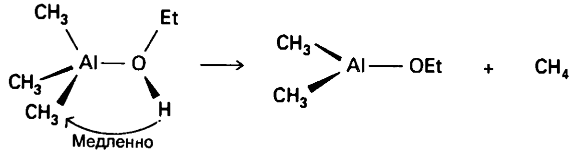
Одно из заслуживающих внимания следствий ярко выраженного карбанионного характера — протолитическая реакция, которая протекает с очень слабыми кислотами Брёнстеда, включая воду и спирты. Критерий, по которому можно судить, когда эта реакция быстрая, подобен оценке вероятности реакции с кислородом (горение)[1]. Так, металлоорганические соединения с низкими по энергии вакантными орбиталями имеют низкие кинетические барьеры для образования комплекса, в котором затем происходит перенос протона. В соответствии с этим механизмом неподеленные электронные пары атома кислорода в спирте координируются к атому галлия в триметилгаллии. После образования этого комплекса происходит перенос протона к этильной группе, и в результате выделяется этан:



Подобным образом алкилалюминиевые соединения быстро реагируют с избытком спирта, образуя алкоксиалюминиевые соединения:

$$Al_2(CH_3)_6 + 6C_2H_5OH \rightarrow 2Al(OC_2H_5)_3 + 6CH_4$$

В этом случае также протолиз начинается с предварительной координации:



[1] Как и большинство химических обобщений, это утверждение имеет ограничения. Например, $B(CH_3)_3$ быстро окисляется на воздухе, но устойчив к гидролизу.

В соответствии с увеличением длины связи O–H, которое необходимо по этому механизму, реакция демонстрирует значительный изотопный кинетический эффект при дейтерировании; процесс также протекает существенно медленнее, когда H замещен на алкильную группу. Например, $k(CH_3O{-}H)/k(CH_3O{-}R) = 2{,}9$, когда R — радикал октил.

Поскольку протолиз металлоорганических соединений приводит к образованию углеводородов, вода не может быть использована для гашения горящих триалкилалюминиевых и других металлоорганических соединений электроположительных металлов. Протолиз металлоорганических соединений стерически затрудненными спиртами, например 2-пропанолом или *трет*-бутанолом (2-метил-2-пропанолом), протекает с умеренной скоростью и обеспечивает удобный путь уничтожения остатков металлоорганических соединений.

> Металлоорганические соединения с низкими по энергии вакантными орбиталями имеют низкие кинетические барьеры для образования комплекса, который затем подвергается протонному переносу.

в) Кислотность по Льюису

Из-за присутствия свободных орбиталей на атоме металла электронодефицитные металлоорганические соединения проявляют свойства кислот Льюиса. Иллюстрация этой льюисовской кислотности — синтез металлоорганических анионов типа тетрафенилборат-иона:

$$B(C_6H_5)_3 + Li(C_6H_5) \rightarrow Li[B(C_6H_5)_4]$$

Эта реакция может рассматриваться как перенос сильного основания $C_6H_5^-$ от слабой кислоты Льюиса Li^+ к более сильной кислоте B(III).

Металлоорганические соединения с мостиковыми органическими группами также могут действовать как льюисовские кислоты, причем в реакции мостиковые связи разрываются. Например, $Al_2(CH_3)_6$ расщепляется третичными аминами, образуя простой льюисовский кислотно-основной комплекс:

$$Al_2(CH_3)_6 + 2N(C_2H_5)_3 \rightarrow 2(CH_3)_3AlN(C_2H_5)_3$$

Эта реакция еще раз показывает слабость (3c–2e)-связи $Al{-}CH_3{-}Al$. Растворитель типа ТГФ координируется к атомам Li в $Li_4(CH_3)_4$, но такое слабое основание не разрушает металлический кластер.

> Электронодефицитные металлоорганические соединения являются кислотами Льюиса.

г) β-Элиминирование водорода

В процессе, известном как β-элиминирование водорода, атом металла отбирает атом водорода у следующего за соседним (β) атома углерода. Примером такой реакции может служить

$$M{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow M{-}H + H_2C{=}CH_2$$

Реакция является обратной по отношению к реакции присоединения связи M–H к алкену (реакция гирометаллирования), и при определенных условиях могут наблюдаться заметные концентрации и реагента, и продукта. Считается, что механизм реакции включает образование β-водородного мостика к свободному координационному месту у металла (**7**). На основании предложенного механизма можно ожидать, что соединения, в которых центральный атом имеет низкое координационное число, будут активнее в этой реакции. Например, в случае триалкилалюминиевых соединений реакция идет, а с тетраалкилгерманиевыми — нет.

> Соединения, в которых центральный атом имеет низкое координационное число, обладают способностью к β-элиминированию.

Пример 15.2. ***Предсказание продуктов термического разложения.***

Обсудите устойчивость а) $Bi(CH_3)_3$ и б) $Al_2(^iBu)_6$ по отношению к термическому разложению и приведите уравнения химических реакций разложения.

Ответ. а) Как и для других тяжелых элементов *p*-блока, связи висмут–углерод слабее и легко подвергаются гомолитическому разрыву. Образующиеся метильные радикалы реагируют с другими радикалами с образованием этана:

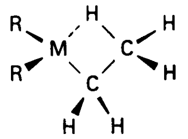
$$2Bi(CH_3)_3 \xrightarrow{\Delta} 2Bi(\text{тв.}) + 3H_3C{-}CH_3$$

б) Димер $Al_2(^iBu)_6$ легко диссоциирует. При более высокой температуре диссоциация сопровождается β-элиминированием. Этот тип элиминирования характерен для металлоорганических соединений, которые имеют алкильные группы с β-водородными атомами, могут образовывать устойчивые связи M–H и обеспечить координационное место у центрального атома. Реакция разложения может быть записана как

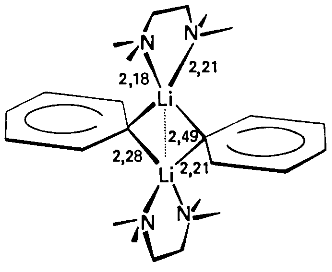
$$Al_2(^iBu)_6 \xrightarrow{\Delta} 2Al(^iBu)_3 \xrightarrow{\Delta\Delta} Al(^iBu)_2H + (CH_3)_2C{=}CH_2$$

В этом уравнении значок Δ означает умеренное нагревание, а $\Delta\Delta$ — более сильное нагревание.

Вопрос 15.2. Опишите вероятный путь термического разложения $Pb(CH_3)_4$.



7



8

ИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1, 2 И 12-Й ГРУПП

В этом и следующих разделах более подробно обсуждаются химические свойства некоторых металлоорганических соединений. Основное внимание сосредоточено на соединениях лития, магния, цинка и ртути, поскольку их свойства очень интересны и они широко используются в синтезе.

15.7. Щелочные металлы

Металлоорганические соединения получены для всех металлов 1-й группы. Из простых алкильных производных соединения алкиллития наиболее подробно изучены и чаще используются как реагенты в синтезе.

а) Литийорганические соединения

Литийорганические соединения доступны как готовые реактивы в виде растворов. Метиллитий в основном производят в эфирном растворе, но алкиллитиевые соединения с более длинными цепями растворимы в углеводородах. Поскольку промышленное производство алкиллитиевых соединений основано на взаимодействии металла с органическим галогенидом, препараты часто загрязнены алкилгалогенидом. Этого загрязнения можно избежать при получении по реакции

$$HgR_2 + 2Li \rightarrow 2LiR + Hg$$

Хотя метиллитий в твердом виде и в растворе существует в виде тетраэдрического кластера, многие его высшие гомологи присутствуют в растворах в виде гексамеров или равновесной смеси олигомеров вплоть до гексамера. Эти большие агрегаты могут быть разрушены сильными основаниями Льюиса, например аминами, образующими хелаты. Так, взаимодействие ТМЭДА[1] с фениллитием дает комплекс, содержащий два атома лития, связанные фенильными группами, причем к каждому атому лития координирован хелатный диамин (**8**).

Помимо обычных металлоорганических соединений лития с одним атомом лития на органическую группу известны различные металлоорганические соединения, содержащие несколько атомов лития на молекулу[2]. Простейший пример — дилитиометан Li_2CH_2, который может быть получен при пиролизе метиллития. Соединение кристаллизуется в искаженной структуре антифлюорита (см. рис. 2.13), но более тонкие детали ориентации CH_2-групп пока неизвестны.

Известны металлоорганические соединения с одним атомом лития на органическую группу, а также различные соединения с несколькими атомами лития на молекулу.

[1] ТМЭДА — N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамин. Это один из предпочтительных хелатных лигандов в химии металлоорганических соединений элементов *p*-блока, так как у него отсутствуют слабокислые атомы H связей N—H этилендиамина и он не подвергается протолизу карбанионными металлоорганическими соединениями типа алкиллития.

[2] Описание результатов рентгеноструктурного анализа литиевых соединений дано в [*Setzer W. N., Schleyer P. von R.*, Adv. Organometal. Chem., **24**, 1385 (1985)].

б) Соли радикал-анионов

Нафталид натрия служит примером металлоорганической соли, которая содержит радикал-анион $C_{10}H_8^-$. Такие соединения легко получить прямой реакцией ароматического соединения со щелочным металлом в полярном апротонном растворителе. Так, нафталин, растворенный в ТГФ, реагирует с металлическим натрием, образуя темно-зеленый раствор нафталида натрия (sol = ТГФ):

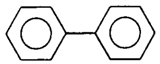
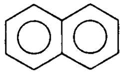
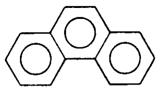
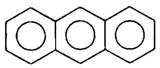
$$Na(тв.) + C_{10}H_8(sol) \rightarrow Na[C_{10}H_8](sol)$$

Спектры ЭПР показывают, что неспаренный электрон делокализован на разрыхляющей орбитали $C_{10}H_8$.

Образование радикал-аниона более предпочтительно, когда π-НСМО арена имеют низкую энергию. Простейшие представления метода молекулярных орбиталей предсказывают, что происходит постепенное снижение энергии НСМО при переходе от бензола к углеводородам с более сложными сопряженными системами. Это понижение энергии аналогично понижению энергии электрона в «ящике», когда размеры «ящика» увеличиваются. Предсказание подтверждается стандартными потенциалами ароматических углеводородов (табл. 15.3). По этой причине радикал-анион бензола не может образоваться в большинстве растворителей, а нафталин и более сложные сопряженные арены легко дают соли со щелочными металлами.

Нафталид натрия и подобные соединения — сильные восстановители. Они часто более предпочтительны по сравнению с самим натрием, потому что, в отличие от натрия, хорошо растворимы в эфирах. В результате протекает гомогенная реакция, которая обычно быстрее и легче поддается контролю, чем

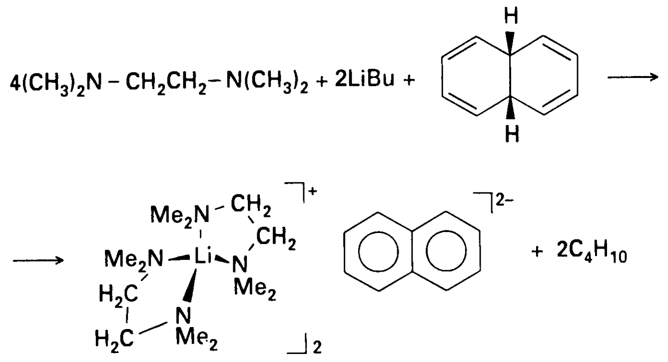
Таблица 15.3. Стандартные потенциалы некоторых сопряженных углеводородов[a]

Соединение		*E°, В*
Дифенил		+0,00
Нафталин		+0,09
Фенантрен		+0,17
Антрацен		+0,78

[a] Относительно значения для дифенила в 1,2-диметоксиэтане [*de Boer E.*, Adv. Organometal. Chem., **2**, 115 (1964)].

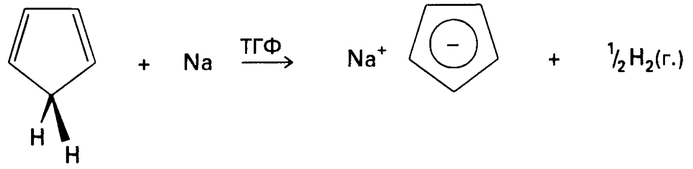
гетерогенная реакция, когда один реагент находится в растворе и взаимодействует с кусочками металлического натрия, часто покрытыми оксидной коркой или нерастворимым продуктом реакции. Как видно из табл. 15.3, дополнительное преимущество радикал-анионных реагентов состоит в том, что соответствующим подбором ароматической группы можно обеспечить восстановительный потенциал реагента, который наиболее подходит для конкретного синтеза.

Другой способ получения делокализованных анионов сводится к восстановительному разрыву связей C—H, обладающих кислотными свойствами, действием щелочных металлов или алкилметаллических соединений. Так, в присутствии хорошо координирующих лигандов типа ТМЭДА бутиллитий восстанавливает дигидронафталин, образуя диамагнитный анион с зарядом −2:



ТМЭДА вносит значительный вклад в энергию Гиббса реакции благодаря высокому сродству к иону Li^+, образующемуся в реакции.

Плоский ароматический циклопентадиенил-ион $C_5H_5^-$ может быть получен при восстановительном разрыве связи C—H в циклопентадиене при использовании металлического натрия или NaH:



В этой реакции образуется циклопентадиенид натрия — важный реагент в металлоорганическом синтезе. Он легко вступает в реакции обмена с различными галогенидами элементов *p*-блока с образованием σ- или π-связанных циклопентадиенильных соединений (они обсуждаются далее в этой главе). Он также используется для синтеза широкого ряда металлоорганических соединений металлов *d*-блока.

Образование радикал-анионов более предпочтительно, когда π-НСМО аренов располагаются ниже по энергии, что наблюдается в конденсированных ароматических системах.

15.8. Щелочноземельные металлы

Металлоорганические соединения бериллия и магния обладают существенно ковалентными свойствами, в то время как аналогичные соединения более тяжелых металлов этой группы имеют более ионный характер. Последние до сих пор недостаточно полно исследованы.

В металлоорганических соединених бериллий и магний склонны иметь координационное число 4, для бериллия также встречается КЧ 3. Диметильные производные, например, являются мостиковыми частицами (как (**3**)). Более объемные группы приводят к уменьшению ассоциации; так, диметилбериллий в бензольном растворе существует в виде димеров, а $Be(^tBu)_2$ — в виде мономеров.

а) Синтез и структура

Поскольку бериллий более электроотрицательный элемент, чем магний, растворимые в эфире диалкилбериллиевые соединения можно получить в реакциях трансметаллирования с реактивом Гриньяра:

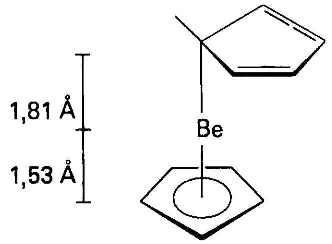
$$BeCl_2 + 2RMgX + (C_2H_5)_2O \rightarrow R_2Be{-}O(C_2H_5)_2 + 2MgXCl$$

Когда необходим продукт, не содержащий эфир, можно использовать трансметаллирование с диалкилртутью, потому что бериллий электрохимически более активен, чем ртуть:

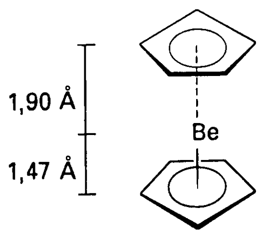
$$Be + Hg(CH_3)_2 \rightarrow Be(CH_3)_2 + Hg$$

(Напомним, что $Be(CH_3)_2$ имеет полимерную структуру, показанную на схеме (**3**).) Бис(циклопентадиенил)бериллий можно получить по реакции обмена между галогенидом бериллия и $Na[C_5H_5]$. В соответствии с общей закономерностью, ион $C_5H_5^-$ переходит к более электроотрицательному атому Be(II):

$$BeCl_2 + 2NaC_5H_5 \rightarrow Be(C_5H_5)_2 + 2NaCl$$



9



10

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что в твердом состоянии соединение имеет смешанную (η^5-C_5H_5, η^1-C_5H_5)-координацию (**9**). Символ η^1 указывает на присоединение группы C_5H_5 только одним атомом углерода и обозначает **моногапто-связывание**. Запись η^5 для другого кольца C_5H_5

показывает, что все пять атомов углерода связаны с бериллием; такое расположение называется **пентагапто-связывание**[1]. Строение в газовой фазе менее понятно. Оно может иметь вид несимметричного сэндвича (**9**), претерпевающего перестройку слишком быстро, чтобы ее можно было зафиксировать методом электронографии, или может быть антисимметричным сэндвичем (**10**), где обе группы C_5H_5 образуют пентагапто-связи, но одно кольцо по сравнению с другим находится дальше от атома бериллия. Эта неопределенность иллюстрирует трудности получения точных структурных данных для больших и, возможно, перестраивающихся молекул в газовой фазе.

Металлоорганические соединения элементов 2-й группы могут быть получены по реакциям трансметаллирования и обмена.

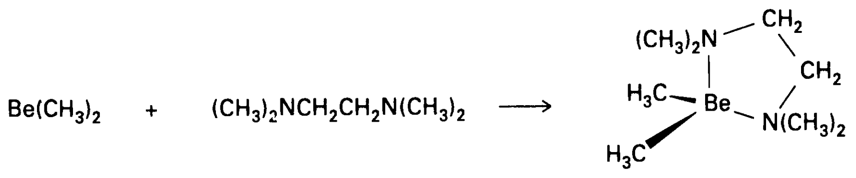
б) Химические свойства

Простые металлоорганические соединения бериллия взаимодействуют с кислородом, а также с водой и другими слабыми кислотами Брёнстеда:

$$Be(CH_3)_2 + CH_3OH \rightarrow (CH_3)Be(OCH_3) + CH_4$$

Диметилбериллий также легко образует комплексы с основаниями Льюиса:

$$Be(CH_3)_2 + N(CH_3)_3 \rightarrow (CH_3)_2BeN(CH_3)_3$$



Поскольку соединения бериллия высокотоксичны и нет особых причин использовать их как реагенты, металлоорганические соединения бериллия не находят заметного применения в промышленности. Их использование как синтетических промежуточных веществ в лаборатории ограничено синтезом других соединений бериллия.

Простые металлоорганические соединения бериллия реагируют с кислородом, а также с водой и другими слабыми кислотами Брёнстеда и образуют комплексы с кислотами Льюиса.

в) Реактивы Гриньяра

Металлоорганические соединения магния хорошо известны каждому студенту, изучающему органическую химию, как удобные карбанионные реагенты. Наиболее распространены из этих соединений галогениды алкилмагния, или

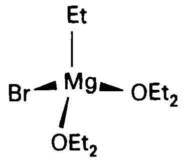
[1] Термин «гапто» происходит от греческого слова «привязывать». Другие примеры такого типа даны в гл. 16.

реактивы Гриньяра, получаемые по реакции галогеналкана с металлическим магнием[1]. Эту реакцию проводят в эфире и, так как пленка оксида на поверхности магния препятствует реакции, часто добавляют следовые количества иода для инициирования процесса.

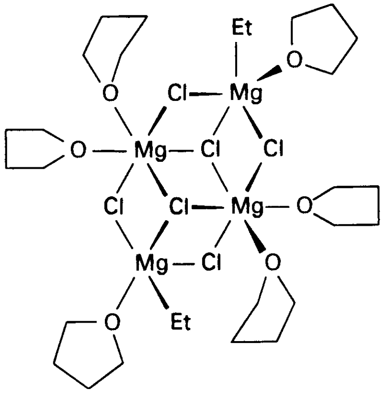
Из ранних работ, выполненных В. Шленком, известно, что в эфирном растворе наблюдается равновесие перераспределения. Простейшее из них, часто называемое **равновесием Шленка**, имеет вид

$$2RMgX \rightleftharpoons MgR_2 + MgX_2$$

Добавление диоксана к равновесной смеси в диэтиловом эфире приводит к осаждению диоксанового комплекса галогенида магния $MgX_2 \cdot (C_4H_8O_2)$, а фильтрат можно выпарить и получить диалкилмагний. Недавние спектроскопические исследования показали, что в эфирном растворе существует довольно сложный ряд равновесий между галогенидами алкилмагния. В соответствии с этими наблюдениями, кристаллизуемые из эфирного раствора комплексы демонстрируют широкий диапазон структур, среди них мономерные комплексы магния с координационным числом четыре (**11**) и более крупные кластеры (**12**). Следует отметить, что в последнем соединении образуются галогенидные мостики с обычными (2с–2е)-связями за счет неподеленных электронных пар галогена, а не алкильные мостики, для которых необходимы двухэлектронные многоцентровые связи. Такое же предпочтение (2с–2е)-связей встретится далее в химии алюминия.



11



12

Поскольку реактивы Гриньяра получают в эфирном растворе, их использование ограничено реакциями, для которых не мешает растворитель — мягкое основание Льюиса. Эфир может образовывать нежелательные комплексы с продуктами, кислотами Льюиса, например $(CH_3)_3BO(C_2H_5)_2$ в реакции BF_3 с CH_3MgBr в диэтиловом эфире. В этих случаях более удобны алкил-

[1] Перевод (на английский) первой полной работы Гриньяра по этой теме доступен в [J. Chem. Educ., **47**, 290 (1970)].

алюминиевые или алкиллитиевые соединения, потому что можно использовать растворы в углеводородах.

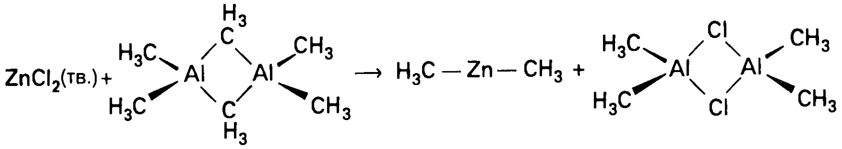
Реактивы Гриньяра получают взаимодействием алкилгалогенида с металлическим магнием; выделяемые из эфирного раствора вещества имеют различное строение, образуются как мономерные магниевые комплексы, так и большие кластеры.

15.9. Группа цинка

Упомянутые ранее в этой главе диалкильные производные цинка, кадмия и ртути интересны тем, что они не ассоциируются через алкильные мостики. Другая особенность, которую надо иметь в виду, состоит в том, что соединения диалкилцинка — слабые кислоты Льюиса, металлоорганические соединения кадмия — еще слабее, а металлоорганические соединения ртути не действуют как кислоты Льюиса, за исключением особых условий.

а) Металлоорганические соединения цинка и кадмия

Удобным путем синтеза металлоорганических соединений цинка служит обменная реакция с алкилалюминиевыми или алкиллитиевыми соединениями. Обменная реакция с алкиллитиевыми соединениями соответствует соотношению электроотрицательностей, что обычно характерно для обменных реакций. Однако такая корреляция не убедительна для реакции с алкилалюминием, поскольку значения электроотрицательностей алюминия и цинка достаточно близки (1,61 и 1,65 соответственно). В этом случае представления о «жесткости— мягкости» корректней предсказывают образование пар: мягкой $ZnCH_3$ и жесткой $AlCl$[1].



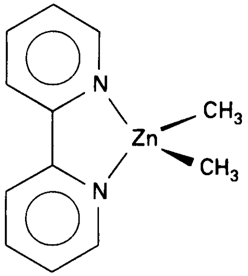
Алкилцинковые соединения пирофорны, легко гидролизуются, тогда как алкилкадмиевые соединения медленнее реагируют с воздухом. Благодаря мягкой кислотности по Льюису соединения диалкилцинка и диалкилкадмия образуют устойчивые комплексы с аминами, особенно с хелатообразующими аминами (**13**). Связь C–Zn имеет более ярко выраженный карбанионный характер,

[1] Примеры, где представление о жестких и мягких кислотах и основаниях более точно предсказывает направление реакции, чем электроотрицательность, см. в [*Pearson R. G.*, J. Chem. Educ., **45**, 643 (1968)]. Большое удобство использования электроотрицательности для приблизительной оценки реакционной способности связано с доступностью численных данных, которые подчиняются простым закономерностям в периодической системе.

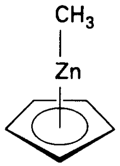
чем связь C–Cd. Одним из примеров этому может служить реакция присоединения алкилцинковых соединений к карбонильной группе кетона:

$$Zn(CH_3)_2 + (CH_3)_2C{=}O \rightarrow (CH_3)_3C{-}O{-}ZnCH_3$$

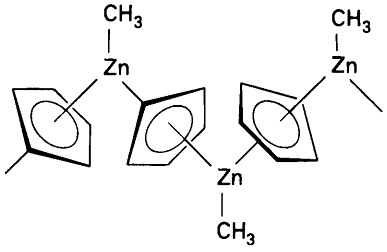
Эта реакция не протекает с менее полярными соединениями алкилкадмия и алкилртути, но идет с металлоорганическими соединениями лития, магния, алюминия, т. е. металлов с меньшей электроотрицательностью, чем цинк.



13



14



15

Циклопентадиенильные соединения вновь необычны по структуре. (Циклопентадиенил)метилцинк в газовой фазе имеет мономерную структуру с пентагапто-C_5H_5-группой (**14**). В твердом состоянии он ассоциирован в зигзагообразные цепи (**15**), причем каждая C_5H_5-группа выступает в роли пентагаптолиганда по отношению к двум атомам цинка.

Соединения алкилцинка пирофорны и легко гидролизуются, тогда как соединения алкилкадмия реагируют с воздухом медленнее. Поскольку диалкилцинк и диакилкадмий являются мягкими кислотами Льюиса, они образуют устойчивые комплексы с аминами, особенно с хелатообразующими аминами.

б) Металлоорганические соединения ртути

Ртутьорганические соединения легко получаются по реакциям обмена между галогенидами ртути(II) и сильными карбанионными реагентами типа реактивов Гриньяра или триалкилалюминиевых соединений:

$$2RMgX + HgX_2 \rightarrow HgR_2 + MgX_2$$

Эта реакция протекает в соответствии с величинами электроотрицательности и представлениями о жестких и мягких кислотах и основаниях. Как уже отмечалось, диалкильные соединения ртути — универсальные исходные соединения для синтеза многих металлоорганических соединений более электроположительных металлов в реакциях трансметаллирования. Однако, учитывая высокую токсичность соединений диалкилртути (дополнение 15.2), часто более

предпочтительны другие методы синтеза. В противоположность высокой чувствительности диметилцинка к кислороду, диметилртуть сохраняется на воздухе.

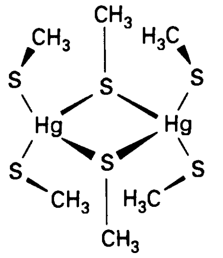
Диалкильные соединения ртути можно использовать как исходные вещества для синтеза металлоорганических соединений более электроположительных металлов по реакции трансметаллирования.

ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГРУППЫ БОРА

В этом разделе проиллюстрированы два общих положения. Во-первых, электронодефицитные металлоорганические соединения элементов группы 13/III относятся к молекулярным. Во-вторых, среди соединений, в которых металл имеет степень окисления +3, только металлоорганические соединения алюминия в значительной степени ассоциированы посредством органических мостиков с (3c–2e)-связями.

Дополнение 15.2. *Токсичность металлоорганических соединений ртути*

Токсичность ртути — это следствие очень высокого сродства мягкого атома Hg к меркапто-группам (-SH) в ферментах. Простые соединения ртути и серы были исследованы как потенциальные аналоги природных систем. Атомы Hg чаще всего имеют координационное число четыре, как в $[Hg_2(SMe_2)_6]^{2-}$ (Д1).



Д1

Отравление ртутью было серьезной проблемой для ученых предшествующих столетий, включая Исаака Ньютона в XVIII в. и Альфреда Штока в начале XX в., они оба работали с ртутью в плохо проветриваемых лабораториях. Недавно были опубликованы данные о влиянии ртути на деятельность мозга и смертность среди жителей Минаматы (Япония). Этот инцидент был связан с разрешенным сбросом ртути с завода пластмасс в пруд, где она накапливалась в рыбе, которая использовалась в пищу. Исследования, выполненные с тех пор, показали, что бактерии, найденные в донных осадках, способны метилировать ртуть, а соединения типа $Hg(CH_3)_2$ и $[HgCH_3]^+$ попадают в цепь питания, так как легко проникают через оболочки клеток. Бактерии производят $Hg(CH_3)_2$ для выведения токсичных ионов ртути через стенки своих клеток в окружающую среду.

Рекомендуемая литература

Organometallic compounds in the environment, ed. P. J. Craig. Wiley, New York, 1986.

Wright J. G., Natan M. J., MacDonnel F. M., Ralston D., O'Halloran T. V., «Mercury(II) thiolate chemistry and the mechanism of the heavy metal boisensor». Prog. Inorg. Chem., **38**, 323 (1990).

15.10. Борорганические соединения

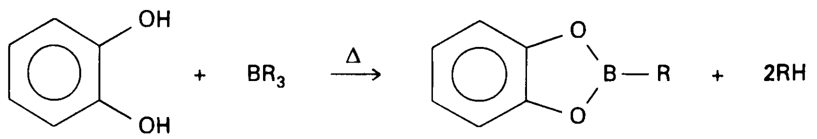
Триметилбор — бесцветное газообразное (т. кип. −22°C) мономерное вещество. Он пирофорен, но лишь медленно гидролизуется водой. Алкилбораны могут быть синтезированы по реакции обмена между галогенидами бора и металлоорганическими соединениями металлов с низкой электроотрицательностью, например реактивом Гриньяра или алюмоорганическими соединениями:

$$BF_3 + 3CH_3MgBr \xrightarrow{\text{дибутиловый эфир}} B(CH_3)_3 + 3MgBrF$$

Использование в данном случае дибутилового эфира предпочтительнее, чем диэтилового, потому что он имеет более низкое давление паров по сравнению с триметилбором, что облегчает выделение последнего многостадийной перегонкой в вакуумной системе. Другая причина успешного разделения — очень слабая ассоциация в комплексе дибутилового эфира с триметилбором.

Хотя соединения триалкил- и триарилбора являются средними по силе кислотами Льюиса, сильные карбанионные реагенты приводят к образованию анионов типа $[BR_4]^-$. Наиболее известен из этих анионов тетрафенилборат-ион, где $R = C_6H_5$. Этот объемный анион очень медленно гидролизуется в нейтральных или щелочных водных растворах и используется для осаждения больших однозарядных катионов. Например, добавление водного раствора $Na[BPh_4]$ к раствору, содержащему ионы K^+, приводит к образованию нерастворимого $K[BPh_4]$. Эта реакция осаждения, которую можно использовать для гравиметрического определения калия, — пример низкой растворимости в воде солей, состоящих из большого катиона и большого аниона (разд. 2.12).

Введение бора в гетероциклические соединения — обычная реакция, в качестве примера можно привести протолиз триарилбора 1,2-дигидроксобензолом при повышенной температуре:



Борорганические галогениды более реакционноспособны, чем простые соединения триалкилбора. Одним из путей получения этих соединений служит реакция трихлорида бора со стехиометрическим количеством алкилалюминия в углеводородном растворителе:

$$3BCl_3 + 6AlR_3 \rightarrow 3R_2BCl + 6AlR_2Cl$$

Другой процесс — перераспределение между тригалогенидом бора и триалкилбором в присутствии диборана как катализатора:

$$2BCl_3 + BMe_3 \xrightarrow{\text{диборан}} 3BMeCl_2$$

Продукты этих реакций могут быть использованы в целом ряде протолитических реакций с ROH, R_2NH и другими реагентами

$$B(CH_3)_2Cl + 2HNR_2 \rightarrow B(CH_3)_2NR_2 + [NR_2H_2]Cl$$

и в реакциях замещения галогена карбанионным реагентом:

$$B(CH_3)_2Cl + Li(C_4H_9) \rightarrow B(CH_3)_2(C_4H_9) + LiCl$$

Среди многочисленных органоборанов особый интерес представляет ряд соединений, содержащих связи B–N. Фрагмент BN изоэлектронен фрагменту CC, и аналогичные соединения со связями B–N и C–C, как правило, обладают одинаковыми структурами. Однако, несмотря на это формальное сходство, их физические и химические свойства весьма различны (см. гл. 10 и 11).

Алкилбораны могут быть синтезированы с помощью реакций обмена между галогенидами бора и металлоорганическими соединениями металлов с низкой электроотрицательностью, таких как реактивы Гриньяра или алюмоорганические соединения. Борорганические галогенидные соединения более реакционноспособны, чем простые соединения триалкилбора.

15.11. Алюминийорганические соединения

Одна из отличительных особенностей мостиковой метильной связи в алкилалюминиевых соединениях (как в (**1**)) — малый угол Al–C–Al, который составляет приблизительно 75° (**16**). На слабость этих мостиковых (3c–2e)-связей указывает диссоциация триалкилалюминиевых соединений в жидком состоянии, причем степень диссоциации увеличивается с увеличением объема алкильной группы[1]:

$$Al_2(CH_3)_6 \rightleftharpoons 2Al(CH_3)_3 \quad K = 1{,}52 \cdot 10^{-8}$$

$$Al_2(C_4H_9)_6 \rightleftharpoons 2Al(C_4H_9)_3 \quad K = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$$

С очень большими группами диссоциация практически полная: тримезитилалюминий (**17**), например, существует в виде мономера[2]. Эти примеры ясно

[1] Константы равновесия приводятся для 25°C и выражены в мольных долях.

[2] Мезитильные группы (2,4,6-триметилфенил) часто используются благодаря своей объемности. Они играют заметную роль в обсуждении химии кремнийорганических соединений в разд. 15.13.

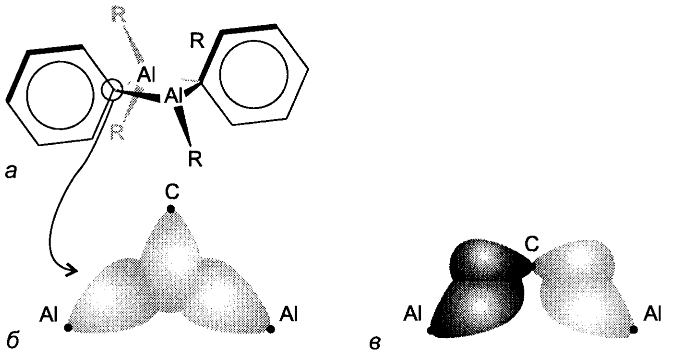
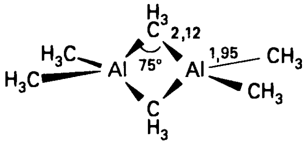
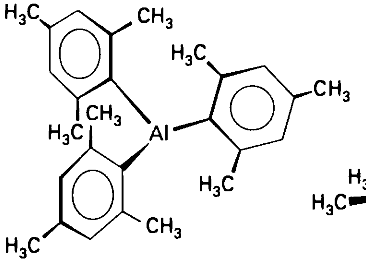


Рис. 15.4. Структура и связывание фенильных мостиков в Ph_6Al_2: *а* — структура, иллюстрирующая перпендикулярную ориентацию мостиковых фенилов относительно плоскости AlCAlC; *б* — (3c–2e)-связь, образованная симметричной комбинацией орбиталей C и Al; *в* — дополнительное взаимодействие между $p\pi$-орбиталями C и антисимметричной комбинацией орбиталей Al.

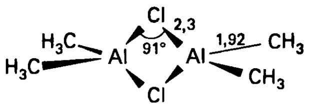
показывают сильное влияние стерических факторов на строение алкилалюминиевых соединений.



16



17 Al(Mes)$_3$



18

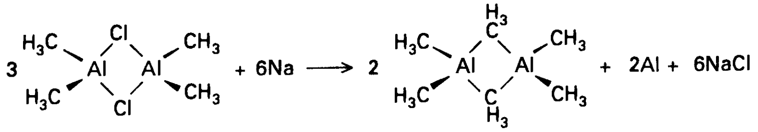
В мостиковых галогенидах, алкоксидах, амидах угол Al–X–Al близок к 90° (**18**). В противоположность мостиковой алкильной группе, атом галогена имеет больше доступных орбиталей и электронов и может образовывать мостик, используя две (2c–2e)-связи. Подобным образом трифенилалюминий существует как димер с мостиковыми η^1-фенильными группами, лежащими в плоскости, перпендикулярной линии, которая связывает два атома алюминия (рис. 15.4). Эта структура предпочтительна отчасти из-за стерических затруднений, отчасти из-за дополнения связи Al–C–Al подачей электронов от фенильных π-орбиталей к атомам Al. Доказательством такого связывания может служить предпочтение мостиковой позиции, которое уменьшается в ряду (OR, галогенид) > фенил > алкил.

а) Получение

Алкилалюминиевые соединения были подробно изучены, поскольку они используются в качестве катализаторов полимеризации алкенов и как химические промежуточные вещества. Они относятся к средним по силе карбанионным реагентам для замещения галогена органическими группами в реакциях обмена. Основной путь получения триалкилалюминия в лабораториях — трансметаллирование с диметилртутью:

$$2Al + 3Hg(CH_3)_2 \rightarrow Al_2(CH_3)_3 + 3Hg$$

В промышленном получении используют реакцию металлического алюминия с хлорметаном, образующийся $Al_2Cl_2(CH_3)_4$ затем восстанавливают натрием:



Промышленное получение триэтилалюминия и высших гомологов основано на взаимодействии H_2 и подходящего алкена с металлическим алюминием при повышенном давлении и температуре:

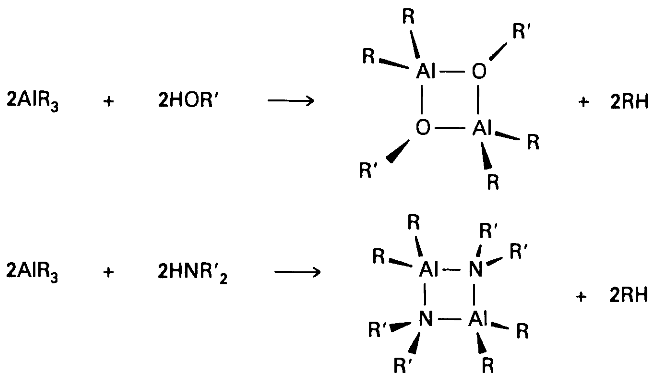
$$2Al + 3H_2 + 6RHC{=}CH_2 \xrightarrow{60\text{–}100°C,\ 100\text{–}200\ \text{атм}} Al_2(CH_2CH_2R)_6$$

Вероятно, реакция начинается с образования на поверхности связей Al–H, которые присоединяются к двойной связи алкена по реакции гидрометаллирования. Промышленное применение алкилалюминиевых соединений было бы весьма ограничено без этого относительно экономичного синтеза.

> Металлоорганические соединения алюминия относятся к карбанионным реагентам для замещения галогенов органическими группами в реакциях обмена. Их получают в реакциях трансметаллирования, а в промышленности — в реакциях с металлическим алюминием.

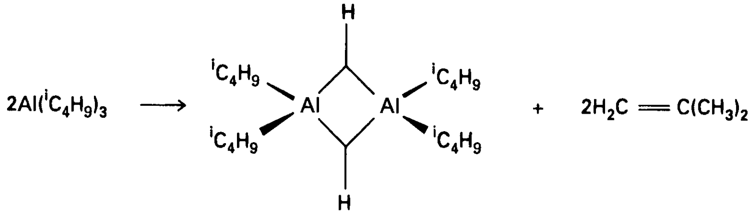
б) Химические свойства

Как можно ожидать из-за большей электроположительности алюминия, алкилалюминиевые соединения обладают более ярко выраженным карбанионным характером, чем соединения алкилбора. В результате первые более чувствительны к действию воды и кислорода и, как правило, пирофорны; и с индивидуальными жидкими соединениями, и с их растворами нужно работать в инертной атмосфере или с применением вакуумных систем. Однако эта высокая реакционная способность может быть выгодно использована, чувствительность связей Al–R к протолизу обеспечивает простой метод получения алкоксидов и амидов алюминия:



Соединения алкилалюминия являются средними по силе кислотами Льюиса и образуют комплексы с эфирами, аминами и анионами.

Элиминирование β-водорода (разд. 15.6) дает гидрид диалкилалюминия при нагревании триэтилалюминия или высших алкилалюминиевых соединений. Три(изобутил)алюминий особенно активен в этой реакции:



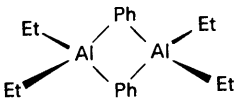
Предпочтительность образования гидридного мостика указывает, что (3c–2e)-связь более прочная для H, чем для алкильной группы, вероятно, потому, что маленький атом H может располагаться между атомами, а его сферические орбитали не имеют ограничений по направлениям при перекрывании.

> Металлоорганические соединения алюминия обладают более ярко выраженным карбанионным характером, чем аналогичные соединения бора; поэтому они очень чувствительны к действию воды и кислорода и, как правило, пирофорны.

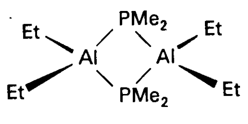
Пример 15.3. ***Предсказание строения некоторых соединений бора и алюминия.*** Основываясь на ваших знаниях о связях в металлоорганических соединениях бора и алюминия, предскажите строение соединений, имеющих эмпирические формулы: а) $B(^{i}Pr)_3$; б) $Al(C_2H_5)_2Ph$; в) $Al(C_2H_5)_2P(CH_3)_2$.

Ответ. а) Триизопропилбор, как и все простые алкилбораны, мономерен, атом B и три связанных с ним атома C лежат в одной плоскости. б) Если присоединенные группы имеют относительно небольшой объем, алкил- и арилалюминиевые соединения ассоциированы в димеры через многоцентровые связи. Напомним, что способность образовывать мостиковые структуры уменьшается в ряду $PR_2 > X^- > H^- > Ph^- > R^-$ (где R — алкил); образуются структуры типа (**19**) и (**20**).

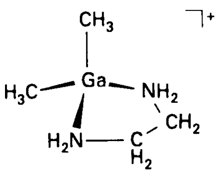
Вопрос 15.3. Предложите структуру для $Al_2(^{i}Bu)_4Cl_2$.



19



20



21

15.12. Металлоорганические соединения галлия, индия и таллия

Удивительно изменение структур алкильных соединений для первых трех элементов группы 13/III. Первый член этого ряда — триметилбор — существует в виде мономера, координационное число B равно 3; следующий — триметилалюминий — димер с четырехкоординированным Al; все последующие члены (триметилгаллий, триметилиндий и триметилталлий) — мономеры в растворе и в газовой фазе. Карбанионный характер, как показывает склонность к гидролизу и реакциям обмена, изменяется в порядке, соответствующем изменению потенциалов в водных растворах, а именно: Al > Ga > In > Tl. Например, алкилалюминиевые соединения быстро и полностью гидролизуются в воде:

$$Al_2(CH_3)_6 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6CH_4$$

Гидролиз аналогичных соединений галлия, индия и таллия в обычных условиях дает $M(CH_3)_2^+$, которые способны к гидролизу в кислой среде, причем активность падает в последовательности Ga > In > Tl. Как было сказано ранее (разд. 15.6), триалкилбор требует более жестких условий для гидролиза.

Карбанионный характер наиболее ярко выражен у соединений алюминия и уменьшается в следующем порядке: $Al_2R_6 > GaR_3 > InR_3 > TlR_3 > BR_3$.

а) Галлий

Соединения триалкилгаллия можно синтезировать взаимодействием соединений алкиллития с хлоридом галлия в углеводородном растворителе:

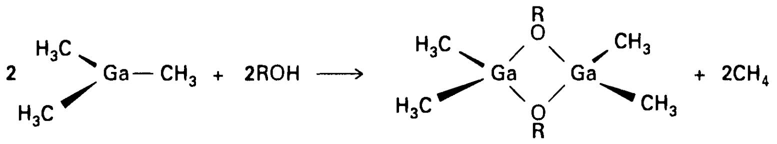
$$3Li_4(C_2H_5)_4 + 4GaCl_3 \rightarrow 12LiCl + 4Ga(C_2H_5)_3$$

Соединения триалкилгаллия являются средними по силе кислотами Льюиса, и соответствующий обмен в эфире дает комплекс $(C_2H_5)_2OGa(C_2H_5)_3$. Подобным образом, использование избытка алкиллития приводит к присоединению четвертой алкильной группы к атому Ga с образованием соли:

$$Li_4(C_2H_5)_4 + GaCl_3 \rightarrow 3LiCl + Li[Ga(C_2H_5)_4]$$

Соединения триалкилгаллия пирофорны и реагируют со слабыми кислотами Брёнстеда, например водой, спиртами и тиолами. В соответствии с уменьшением карбанионного характера с увеличением электроотрицательности атома металла, их реакционная способность по отношению к кислотам Брёнстеда меньше, чем у алкилалюминиевых соединений. В общем виде (без уравнивания) реакцию можно записать так:

$$Ga(CH_3)_3 + H_2O \rightarrow [Ga(CH_3)_2OH]n + CH_4 \quad n = 2, 3 \text{ или } 4$$



Группа GaR_2 достаточно устойчива к протолизу, и с комплексами типа $[Ga(CH_3)_2(en)]^+$ (**21**) и даже $[Ga(CH_3)_2(OH_2)_2]^+$ можно работать в водных растворах.

Соединения триалкилгаллия пирофорны и реагируют со слабыми кислотами Брёнстеда, но менее энергично, чем алкилалюминиевые соединения.

б) Индий и таллий, закономерности в группе

Соединения алкилиндия и алкилталлия могут быть получены по реакциям, аналогичным тем, которые используют для получения алкилгаллиевых соединений. Триметилиндий мономерен в газовой фазе, и в твердом состоянии длины связей указывают, что ассоциация слаба (если вообще есть). Частичный гидролиз $Tl(CH_3)_3$ дает линейный ион $[CH_3TlCH_3]^+$, который изоэлектронен и изоструктурен CH_3HgCH_3.

Новая особенность химии металлоорганических соединений проявляется в нижней части группы бора, поскольку существенную роль может играть эффект инертной пары, за счет чего повышается устойчивость соединений индия(I) и таллия(I). Примерами таких соединений служат $(\eta^5\text{-}C_5H_5)In$ и $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Tl$, которые в газовой фазе существуют как мономеры, а в твердом виде ассоциированы. Циклопентадиенилталлий используется как синтетический реагент в металлоорганической химии, так как он не является сильным восстановителем, как $Na[C_5H_5]$, кроме того, при реакции обмена образуется нерастворимый TlCl, что способствует более полному протеканию реакции. К недостаткам этого соединения относится его токсичность (таллий еще более ядовит, чем ртуть), так что утилизация побочных продуктов реакции требует большой осторожности.

Триметилиндий мономерен в газовой фазе. Эффект инертной пары проявляется у индия и таллия и приводит к устойчивости соединений индия(I) и таллия(I).

СОЕДИНЕНИЯ ГРУППЫ УГЛЕРОДА

В группе 14/IV металлоорганические соединения образует углерод со своими аналогами. Поскольку электроотрицательность углерода близка к электроотрицательностям его соседей по группе, связи между этими элементами мало-

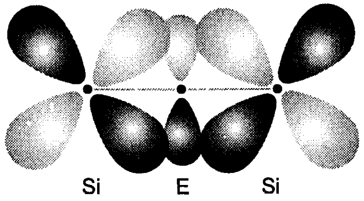
полярны. Низкая полярность связей в сочетании с большей стерической защитой четырехкоординированного центрального атома и отсутствием низких по энергии НСМО определяют высокую устойчивость к гиролизу металлоорганических соединений элементов этой группы по сравнению с аналогичными соединениями элементов группы бора.

15.13. Кремнийорганические соединения

Химия кремнийорганических соединений весьма обширна. Отчасти потому, что соединения исследовались в течение длительного времени, а также из-за их широкого промышленного применения как водоотталкивающих средств, смазок и материалов для уплотнения.

а) Строение и свойства

Можно синтезировать большое число кремнийорганических соединений с оксомостиками; одно из них — гексаметилдисилоксан $(CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_3$. Как и все простые кремнийорганические соединения, это соединение устойчиво к действию влаги и воздуха. Две особенности этих веществ — очень низкая льюисовская основность атома O и легкая деформируемость валентного угла Si–O–Si могут быть объяснены с помощью модели, в которой неподеленные электронные пары кислорода частично делокализованы на свободные σ^*- или d-орбитали кремния (**22**). Делокализация уменьшает направленность одинарной связи Si–O, и, следовательно, структура становится более гибкой. Эта гибкость обеспечивает силиконовым эластомерам сохранение резиноподобных свойств до весьма низких температур. Делокализация также объясняет низкую основность кислородного атома, присоединенного к кремнию, как в $(CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_3$, поскольку электроны, которые необходимы кислородному атому для действия в качестве основания, частично удалены. Планарность трисилиламина $(SiH_3)_3N$ также объясняется делокализацией неподеленной пары атома азота; более того, это соединение проявляет лишь очень слабые основные свойства[1].



22

[1] Интересные структуры силильных молекул, содержащих связи Si–N и Si–O, рассмотрены в [*Ebsworth E. A. V.*, Acc. Chem. Res, **20**, 295 (1987)].

Еще один факт, имеющий то же происхождение, — относительная легкость депротонирования тетраметилсилана при действии очень сильных оснований, например сильных карбанионных реагентов:

$$LiBu + Si(CH_3)_4 \rightarrow Li[CH_2Si(CH_3)_3] + BuH$$

Предполагают, что группа CH_3 проявляет брёнстедовскую кислотность средней силы потому, что образующееся сопряженное основание, группа $-CH_2-$, может делокализовать электроны на соседний атом кремния.

Связи Si–C, в отличие от связей M–C более электроположительных элементов, как алюминий, устойчивы как к гидролизу, так и к окислению воздухом.

Пример 15.4. ***Предсказание свойств кремниевых эфиров и аминов.***

Предскажите степень водородного связывания этанола с а) $(H_3Si)_2O$ по сравнению с $(H_3CCH_2)_2O$; б) $(H_3Si)_3N$ по сравнению с $(H_3C)_3N$.

Ответ. Сильные основания Льюиса образуют более прочные водородные связи с эталонным донором водорода, в частности этанолом. Как было сказано, атомы O или N, присоединенные к атому кремния, имеют пониженную льюисовскую основность по сравнению с теми, которые присоединены к углероду. Таким образом, можно ожидать, что диэтиловый эфир (а) и триметиламин (б) образуют более прочные водородные связи.

Вопрос 15.4. Как вы полагаете, какой фрагмент соединений из пункта а) примера имеет меньшую силовую постоянную, соответствующую изгибу, Si–O–Si или C–O–C?

б) Образование связей Si–C

Удобный способ присоединения алкильных групп к элементам группы 14/IV представляют обменные реакции между E–Cl и реактивами Гриньяра или соединениями алкиллития:

$$Li_4(CH_3)_4 + SiCl_4 \rightarrow 4LiCl + Si(CH_3)_4$$

Промышленности необходимы большие количества хлорметилсиланов для получения силиконовых каучуков и масел, но реактивы Гриньяра и соединения алкиллития слишком дороги для использования в таких масштабах. Необходимость более дешевых методов получения привела к разработке в начале 1940-х гг. Евгением Роховым (компания «Дженерал Электрик», США) прямого синтеза этих соединений из кремния и алкил- или арилгалогенидов в присутствии меди как катализатора. Реакция (без уравнивания) имеет вид

$$Si + RX \xrightarrow{250-550^\circ C,\ Cu} R_nSiX_{4-n}$$

Условия обычно подбирают так, чтобы преимущественно получился диметилдихлорсилан, но также производятся другие используемые галогенсиланы. Этот относительно недорогой прямой процесс превратил силиконовые полиме-

ры из дорогостоящей лабораторной редкости в широко используемые материалы[1].

Обменные реакции между E—Cl и реактивами Гриньяра или соединениями алкиллития используются для присоединения алкильных групп к элементам группы 14/IV.

в) Реакции перераспределения и замещения

Реакции перераспределения (разд. 15.5) используют для синтеза различных соединений элементов группы 14/IV. Реакция легко проходит в лабораторных условиях и может быть использована для промышленного производства галогенсиланов:

$$2SiCl_4 + Si(CH_3)_4 \rightarrow SiCl(CH_3)_3, \quad SiCl_2(CH_3)_2 \quad \text{и} \quad SiCl_3(CH_3)$$

Следы кислот Льюиса типа $AlCl_3$, эффективно катализируют эту реакцию. Можно полагать, что, поскольку связи Si—Cl и Si—CH_3 разрываются и потом снова образуются, исходная смесь $SiCl_4$ и $Si(CH_3)_4$ в соотношении 1 : 1 должна приводить к статистическому распределению продуктов: $SiCl_4$, $SiCl_3(CH_3)$, $SiCl_2(CH_3)_2$, $SiCl(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_4$ в соотношении 1 : 4 : 6 : 4 : 1. Однако тонкие особенности связывания и стерические взаимодействия часто приводят к образованию смесей с нарушением статистического соотношения.

Обменные реакции, в которых участвуют галогеноорганосиланы, -германы и -станнаны, очень удобны для синтеза в лабораторных масштабах, особенно для получения соединений со смешанными органическими заместителями:

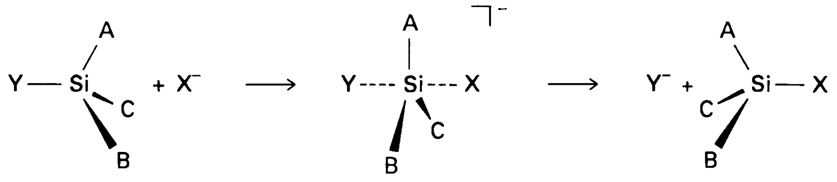
$$4SiCl_3(C_6H_5) + 3Li_4(CH_3)_4 \rightarrow 4Si(CH_3)_3(C_6H_5) + 12LiCl$$

Исследования кинетики процессов замещения у атома кремния показывают, что стадия, определяющая скорость этих реакций, протекает по ассоциативному механизму (разд. 14.2). Так, реакция в целом обычно соответствует второму порядку

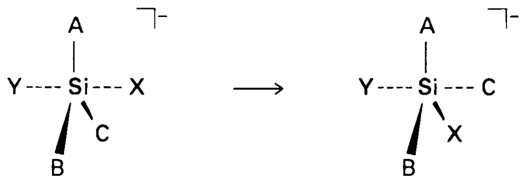
$$\text{Скорость} = k[SiXL_3][Y]$$

и k существенно зависит от природы входящей группы Y. То, что реакции перераспределения у атомов кремния и более тяжелых элементов этой группы протекают легче, чем аналогичные реакции для соединений углерода, также позволяет предполагать, что атом Si образует пятикоординационный активированный комплекс легче, чем атом C. Это отличие согласуется с существованием намного большего числа пятикоординационных неорганических соединений кремния, чем аналогичных соединений углерода[2].

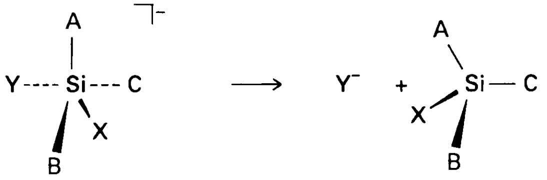
Стереохимические исследования показали, что реакции замещения могут протекать или с инверсией, или с сохранением конфигурации. Механизм, объясняющий инверсию, очень похож на механизм, который предложен для ассоциативного замещения при углеродном атоме (S_N2-механизм замещения в органической химии), причем входящая и уходящая группы занимают аксиальные позиции в тригонально-бипирамидальном активированном комплексе:



Конфигурация сохраняется, когда Y — трудно уходящая группа типа H^- или OR^-. Полагают, что этот вид реакций включает псевдовращение в пятикоординационном интермедиате, которое помещает Y на ось третьего порядка в *транс*-положение к одному из исходных заместителей:



За псевдовращением следует отщепление уходящей группы:



Способность атома кремния образовывать пятикоординационные интермедиаты с достаточным для перестройки временем жизни приводит к сохранению конфигурации в некоторых реакциях нуклеофильного замещения, хотя они протекают по ассоциативному механизму. С другой стороны, меньший по размеру атом углерода, который образует значительно менее устойчивые пятикоординационные активированные комплексы, немедленно подвергается инверсии.

Реакции перераспределения для соединений кремния и более тяжелых членов группы протекают легче, чем для соединений углерода; реакции замещения могут протекать или с инверсией, или с сохранением конфигурации.

[1] Интересный авторский отчет об открытии прямого процесса дан в книге [*Rochow E. G.*, Silicon and silicones. Springer-Verlag, Berlin, 1987].

[2] Последние в основном ограничиваются карборанами, металлическими кластерами и твердыми карбидами металлов.

г) **Реакции протолиза галогенсиланов**

Протолиз связей Si–X представляет удобный путь для получения огромного числа соединений, в частности **силоксанов**, соединений со связями Si–O. Так, полярная связь Si–Cl чувствительна к протолизу соединениями со связями H–O, H–N, H–S, а значительно менее полярные связи Si–C более устойчивы. Эта разница объясняет, например, образование гексаметилдисилоксана в реакции хлортриметилсилана с водой. На первой стадии происходит гидролиз связи Si–Cl:

$$2(CH_3)_3SiCl + 2H_2O \rightarrow 2(CH_3)_3SiOH + 2HCl$$

Затем протекает более медленная реакция с отщеплением воды и образованием цепочки Si–O–Si:

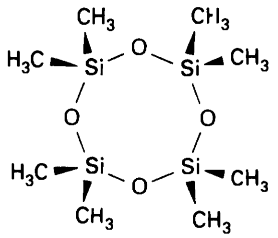
$$2(CH_3)_3SiOH \rightarrow (CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_3 + H_2O$$

Конденсация соединений с группами SiOH аналогична превращению гидроксидных комплексов металлов в поликатионы (разд. 5.6) и полимеризации $Si(OH)_4$ в водных растворах с образованием силикагеля. Эти реакции показывают склонность групп Si–OH к отщеплению воды.

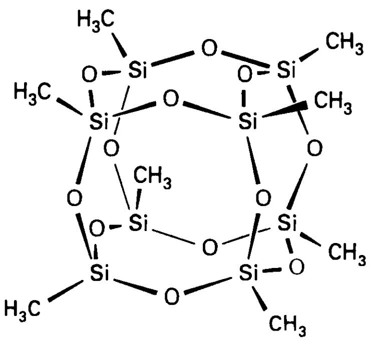
Когда гидролизуется диметилдихлорсилан, образуются циклы (**23**) и цепочечные структуры:

$$(CH_3)_2SiCl_2 + H_2O \rightarrow HO[Si(CH_3)_2O]_nH + [(CH_3)_2SiO]_4 + \text{и т. д.}$$

Когда в качестве исходного вещества используют $RSiCl_3$, содержащий объемные органические группы, возможно образование более сложных структур, включая каркасные соединения (**24**). Подобные реакции проходят с аммиаком, первичными и вторичными аминами с образованием различных **силазанов** — соединений со связями Si–N. Например, взаимодействие избытка $(CH_3)_3SiCl$ с аммиаком приводит к $((CH_3)_3Si)_2NH$. В этом случае протолиз протекает неполностью из-за защиты объемными группами, находящимися вокруг атома кремния; менее защищенный $HSi(CH_3)_2Cl$ дает $((CH_3)_2HSi)_3N$.



23



24

В присутствии серной кислоты как катализатора силоксаны претерпевают реакции перераспределения, образуя полимеры **силиконы**:

$$n[(CH_3)_2SiO]_4 + (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_{4n}Si(CH_3)_3$$

В этой реакции гексаметилдисилоксан обеспечивает концевые группы $Si(CH_3)_3$; таким образом, чем больше его присутствует в исходной смеси, тем меньше молярная масса образующегося полимера. Силиконы, включая поли(диметилсилоксан), могут быть жидкостями, воскообразными веществами и, когда появляются поперечные сшивки, эластомерами. Они производятся в больших масштабах. Как правило, полисилоксаны — легкодеформируемые материалы, сохраняющие свою упругость при низких температурах благодаря низкой силовой постоянной, соответствующей изгибанию фрагмента Si–O–Si. Их использование основано на высокой упругости при низких температурах, несмачиваемости водой, высокой устойчивости к окислительным процессам на воздухе. Кроме того, низкая токсичность позволяет использовать их в качестве медицинских и косметических имплантантов.

> Полярные связи Si–Cl чувствительны к реакциям протолиза соединениями, содержащими связи H–O, H–N, H–S, а менее полярная связь Si–C более устойчива к этим воздействиям.

Пример 15.5. ***Сопоставление склонности к гидролитическому расщеплению связей Al–CH₃ и Si–CH₃.***

Приведите уравнения возможных реакций триметилалюминия и тетраметилсилана с водой и укажите, какие различия в связях в этих двух соединениях объясняют разницу в их поведении.

Ответ. Алюмоорганические соединения имеют достаточно выраженный карбанионный характер, который коррелирует с высокой электроположительностью алюминия. Такое описание связи согласуется с экспериментальными данными, что триметилалюминий быстро гидролизуется водой:

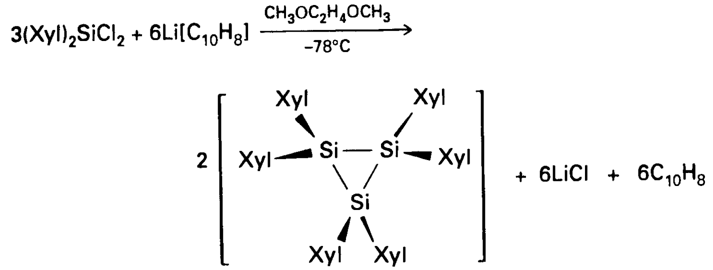
$$Al_2(CH_3)_6 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6CH_4$$

Как было показано в разд. 15.6, эта реакция, вероятно, начинается с присоединения атома кислорода воды к относительно низким по энергии акцепторным орбиталям атома Al в алкилалюминиевом соединении. Напротив, кремний и углерод имеют близкую электроотрицательность и образуют малополярную ковалентную связь. Низкая полярность, относительная стерическая защищенность, слабая льюисовская кислотность предотвращают координацию, предшествующую гидролизу. Устойчивость к гидролизу иллюстрируется использованием силиконовых полимеров как водоотталкивающих агентов для тканей или кожи и использованием силиконовых покрытий в качестве изолирующего материала и защиты электронных приборов от воды.

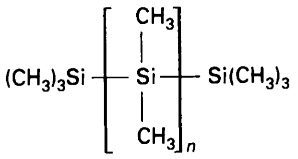
Вопрос 15.5. Покажите, как различие в реакционной способности между связями Al–C и Si–C в реакциях с O–H-группой приводит к выбору различных методов синтеза для алкоксидов алюминия и кремния.

д) Одинарные связи между атомами кремния

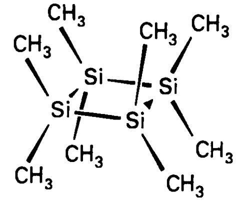
Существует большое число кремнийорганических соединений, в которых кремний демонстрирует свою способность к катенации, хотя их и не так много, как соединений с одинарной связью углерод–углерод[1]. В синтезе соединений, содержащих связь Si–Si, которая слабее, чем связь C–C, но не столь уж существенно, был достигнут значительный прогресс. Известны ациклические, циклические, бициклические и каркасные алкилкремниевые соединения (**25**), (**26**). Эти соединения получают восстановительным элиминированием галогенида[2]:



Сильный восстановитель нафталид лития восстанавливает связь Si–X с отщеплением галогенид-иона X^- и образованием связей Si–Si. Продукт этой реакции очень важен при обсуждении связей Si=Si в последующих разделах.



25



26

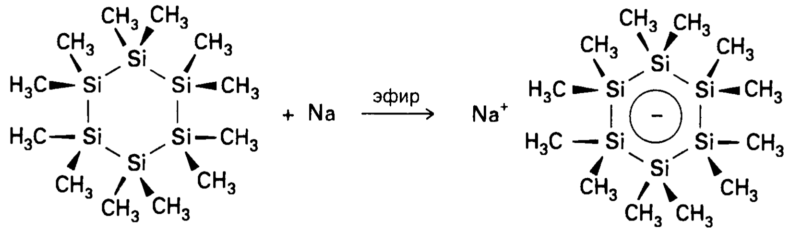
Спектроскопические и химические данные подтверждают, что соединения кремния и германия со связями Si–Si и Ge–Ge имеют достаточно низкие по энергии вакантные орбитали, которые делокализованы по цепи или кольцу. Так, они имеют полосы поглощения в ближней УФ области, энергия которых уменьшается с увеличением длины цепи. Это поглощение соответствует переходу электрона с σ-орбитали системы связей Si–Si или Ge–Ge на вакантную σ^*-орбиталь, которая делокализована вдоль цепей Si–Si или Ge–Ge. В соответствии с этой интерпретацией, силановые цепи подвергаются фотолизу при УФ облучении. Например, полидиметилсилан $H_3C(-Si(CH_3)_2-)_nCH_3$ расщепляется при УФ облучении[3].

[1] Катенация означает образование цепей, например $R_3Si-SiR_3$ или $R_3Si-SiR_2-SiR_3$.

[2] Обозначение Xyl относится к объемному радикалу ксилил (2,6-диметилфенил).

[3] Этот фотолиз лежит в основе потенциального использования полидиметилсилана в фотолитографическом производстве интегральных микросхем. В этом применении полидиметилсилан, по-видимому, будет предпочтительнее по сравнению с фоточувствительными полимерами, которые используются в настоящее время. См. [*Michl J., Downing J. W., Karatsu T., McKinley A. J., Poggi G., Wallraff G. W., Sooriyakumaran R., Miller R. D.*, Pure Appl. Chem., **60**, 959 (1988)].

Другая особенность химических свойств кремния, которая подчеркивает делокализованный характер σ-орбиталей, — образование за счет одноэлектронного восстановления насыщенного кремниевого соединения, радикал-аниона, в котором неспаренный электрон занимает делокализованную Si–Si σ^*-орбиталь (изображена окружностью, как в бензоле, но здесь она обозначает σ-, а не π-делокализацию):



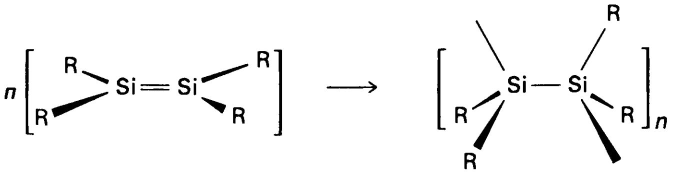
Спектр ЭПР аниона показывает, что неспаренный электрон распределен с равной вероятностью между всеми шестью атомами кремния, подтверждая, что электрон полностью делокализован (по крайней мере, во временно́й шкале этого эксперимента, которая составляет приблизительно 1 мкс).

Ациклические, циклические, бициклические и каркасные алкилкремниевые соединения получают восстановительным элиминированием галогенидов. В полиалкилсиланах присутствуют низкие по энергии σ^*-орбитали.

е) Кратные связи между атомами кремния

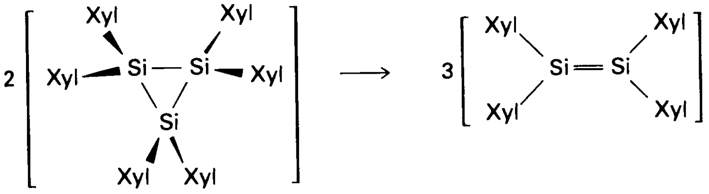
Как и в случае углерода, две одинарные связи Si–Si прочнее, чем одна двойная связь Si=Si, поэтому с энергетической точки зрения группам Si=C или Si=Si выгодно объединяться вместе. Двойные связи C=C защищены от объединения высокой энергией активации реакции, но для кратных связей с участием кремния или германия кинетическая защита намного меньше.

Мысль, что могут существовать соединения кремния с кратными связями, возникла при обнаружении малоустойчивых соединений типа $(CH_3)_2Si{=}CH_2$ в газовой фазе или в низкотемпературных матрицах инертного газа. Однако лишь некоторые химические свойства молекул были установлены, потому что они быстро образуют димеры и полимеры:



Ключом к успеху в получении соединений со связью Si=Si и с аналогичными связями для германия, олова, фосфора и мышьяка было открытие, что объемные заместители блокируют димеризацию и полимеризацию.

В настоящее время известны соединения, содержащие связи Si=C — **силаэтены** и связи Si=Si — **дисилаэтены**. Эти новые соединения не только расширяют наши представления о природе химической связи, но и обладают интересными химическими свойствами[1]. Фотохимический разрыв связей Si–Si, следующий за возбуждением электрона на разрыхляющую Si–Si σ^*-орбиталь, обеспечивает удобный путь к дисилаэтенам. Одним из примеров служит фотолиз циклического трисилана с объемными заместителями:



Объемные группы на атоме кремния предотвращают циклизацию и полимеризацию; они также препятствуют реакциям образующегося дисилаэтена.

Рентгеноструктурные исследования показали, что длина связи уменьшается от Si–Si к Si=Si. Например, тетрамезитилдисилаэтен имеет длину связи кремний–кремний 2,16 Å (рис. 15.5), что на 0,20 Å короче, чем типичная одинарная связь Si–Si. Существенная разница между дисилаэтенами и алкенами состоит в том, что нарушить планарность группы $R_2Si=SiR_2$ намного легче. Как будет видно, эта закономерность еще сильнее проявляется у более тяжелых элементов группы 14/IV, объяснение этому факту с точки зрения моделей связи дано ниже.

Электронные спектры поглощения дисилаэтенов имеют полосу в видимой или ближней УФ области, и соединения часто ярко окрашены. Эта окраска указывает, что π- и π^*-орбитали ближе друг к другу по энергии, чем в алкенах, для которых соответствующее поглощение находится далеко в УФ области (рис. 15.6).

Энергии связывающих и разрыхляющих π-орбиталей могут быть определены из потенциалов восстановления в растворе. Найдено, что окисление дисилаэтенов происходит при меньших положительных потенциалах, а восстановление при меньших отрицательных потенциалах, чем для соответствующих алкенов. Эти наблюдения указывают, что энергии π- и π^*-орбиталей для дисилаэтенов находятся между энергиями этих орбиталей для соответствующих алкенов (рис. 15.6). В результате дисилаэтены являются лучшими π-донорами (используя для подачи электроны с заполненной π-орбитали) и лучшими π-акцепторами (принимая электроны на π^*-орбиталь).

Небольшие по размеру молекулы могут проникнуть сквозь стереохимическую защиту молекулы дисилаэтена и получить доступ к связи Si=Si. Некоторые реакции весьма похожи на аналогичные реакции алкенов. Например, галогеноводороды и галогены присоединяются по двойной связи Si=Si:

[1] Химия силаэтенов рассмотрена в [*Brook A. G., Baines K. M.*, Adv. Organometal. Chem., **25**, 1 (1987)]. Полезные сведения о дисилаэтенах даны в [*West R.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **26**, 1201 (1987)].

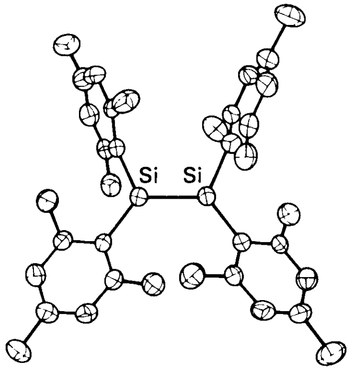


Рис. 15.5. Структура $(Mes)_2Si=Si(Mes)_2$ по данным рентгеноструктурного анализа монокристалла [*Fink M. J., Michalczyk M. J., Haller K. J., West R., Michl J.*, Organometallics, **3**, 793 (1983)].

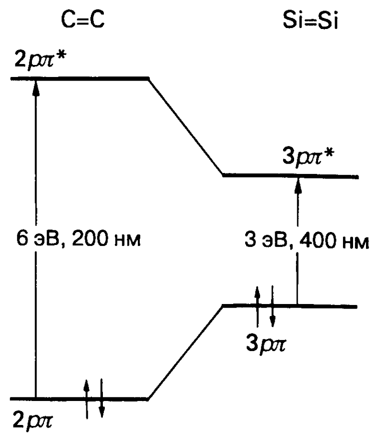
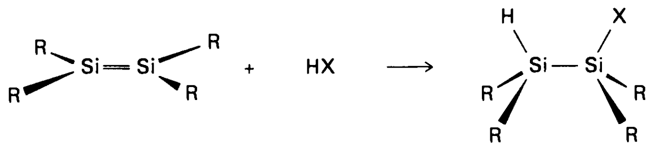
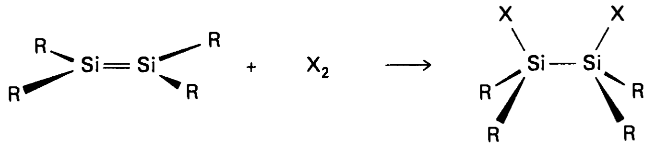
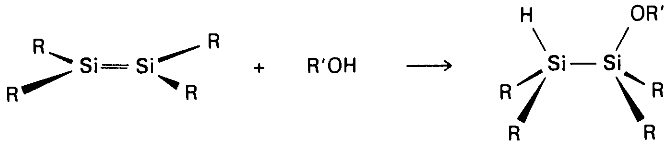


Рис. 15.6. Приблизительные уровни энергий для алкенов и дисилаэтенов. Разности энергий определены из УФ спектров поглощения [*West R.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **26**, 1201 (1987)].

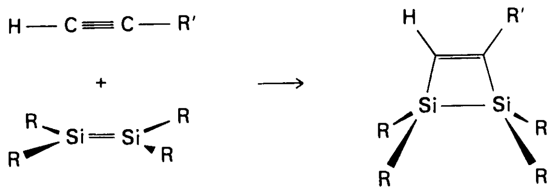




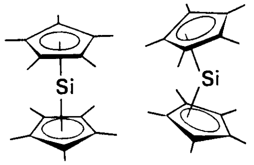
где X=Cl или Br. Более интересны, вероятно, различия со свойствами алкенов. В отличие от алкенов, дисилаэтены присоединяют ROH по двойной связи Si=Si:



Они также вступают в реакцию [2 + 2]-циклоприсоединения с некоторыми алкинами:



Возможно присоединить лиганд пентаметилциклопентадиенил к атому кремния. Эта возможность привела к синтезу первого кремнийорганического соединения Si(II) (формально) — бис(пентаметилциклопентадиенил)кремния[1]. Данные рентгеноструктурного анализа для этого соединения показывают существование двух различных конфигураций (**27**). Вероятно, разница в энергиях между двумя конфигурациями достаточно мала, поскольку эффект упаковки в кристалле влияет на структуру.



27

Объемные заместители блокируют димеризацию и полимеризацию, и в настоящее время получены дисилаэтены с объемными заместителями.

15.14. Металлоорганические соединения германия, олова и свинца

Многие реакции для оловоорганических соединений (органостаннанов) и свинецорганических соединений (органоплюмбанов) подобны уже описанным для кремния и германия. Однако важное отличие от кремнийорганических соединений состоит в том, что существуют (из-за эффекта инертной пары) соединения Ge(II), Sn(II) и Pb(II). Еще одно отличие от кремнийорганических соединений вызвано быстрым уменьшением прочности связи E—C вниз по группе (см. рис. 15.3). По этой причине свинецорганические соединения, как правило, разлагаются при нагревании выше 100°C.

В газовой фазе разложение соединений алкилсвинца приводит к образованию алкильных радикалов:

$$Pb(CH_3)_4(\text{ж. или г.}) \xrightarrow{\Delta} Pb(\text{тв.}) + 4\cdot CH_3(\text{г.})$$

Это разложение было причиной, по которой многие годы тетраметилсвинец и тетраэтилсвинец добавляли к бензину для повышения его октанового числа (мера детонационной стойкости топлива). Алкильные радикалы, образующиеся

[1] *Jutzi P.*, «Main-group metallocenes: recent developments». Pure Appl. Chem., **61**, 1731 (1989).

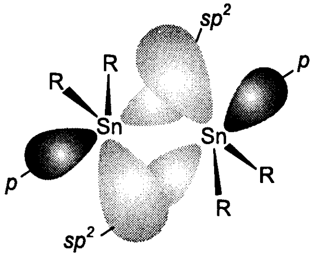
при разложении тетраалкилсвинца в горячей камере сгорания двигателя, служили ингибиторами радикальной цепной реакции, снижая вероятность взрывного характера горения. Однако токсичность свинца и его дезактивирующее действие на автомобильные каталитические конвертеры, которые уменьшают загрязнение окружающей среды, побудили запретить свинецорганические добавки к бензину во многих странах мира.

Оловоорганические соединения нашли разнообразное применение — от стабилизаторов пластмасс на основе поливинилхлорида до фунгицидов и покрытий, защищающих корпус кораблей от обрастания водорослями и ракушками. Однако в последнее время некоторые из этих применений оказались под запретом, поскольку они могут приносить вред безобидным и полезным организмам: оловоорганические соединения убивают не только рачков, но и устриц.

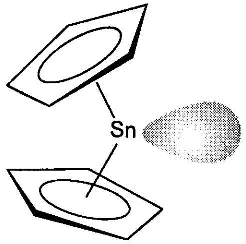
Гермаэтены ($R_2Ge{=}CR_2$), станнаэтены ($R_2Sn{=}CR_2$), дигермаэтены ($R_2Ge{=}GeR_2$) и дистаннаэтены ($R_2Sn{=}SnR_2$) — все могут быть получены. Как и в случае соответствующих соединений кремния, необходимо, чтобы группы R были достаточно объемными для предотвращения ассоциации. Молекулы дигермаэтенов и дистаннаэтенов явно неплоские, было предложено несколько вариантов объяснения такой связи. По одному из них неплоское строение объясняется необычной моделью кратной связи, которая образуется между $sp^2\sigma$-орбиталью одного атома и $p\pi$-орбиталью другого (**28**).

Кратные связи германий–германий и олово–олово достаточно длинные, в растворе наблюдается диссоциация с образованием соединений Ge(II) и Sn(II) гермиленов GeR_2 и станниленов SnR_2 соответственно. Как и следовало ожидать на основании повышения устойчивости двухвалентного состояния при движении вниз по группе, соединения SnR_2 более устойчивы по сравнению с GeR_2. Двухвалентное состояние проявляется также в $Sn(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ и $Pb(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$, которые имеют скошенные структуры в газовой фазе, что указывает на стереохимически активную неподеленную электронную пару на атоме металла (**29**). Очень объемные пентафенилциклопентадиенил-лиганды в $Sn(C_5Ph_5)_2$ подавляют стереохимическую активность электронной пары на атоме олова, и данные рентгеноструктурного анализа показывают, что два кольца C_5 компланарны.

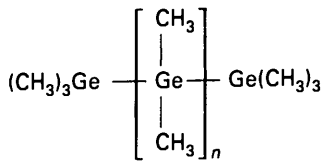
Помимо простых мономерных германийорганических и оловоорганических соединений известны цепочечные (**30**) и циклические (**31**) соединения. Методы



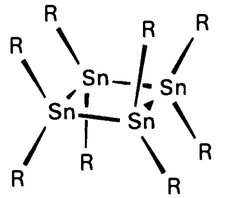
28



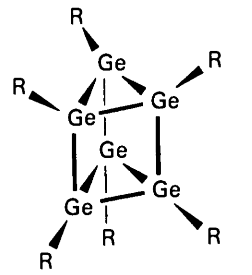
29



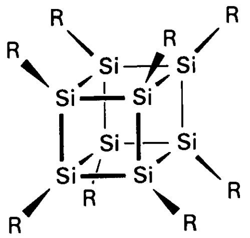
30



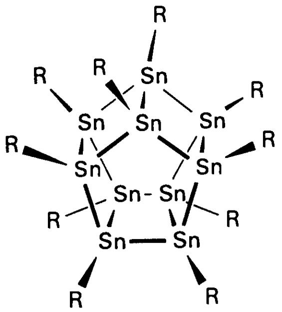
31 R = CH_3, CH_2CH_3



32 R = $CH(Si(CH_3)_3)_2$



33



34 R = $(C_2H_5)_2C_6H_3$

синтеза этих соединений похожи на способы получения их кремниевых аналогов, но реакции с германоорганическими и оловоорганическими соединениями часто протекают легче. Одна из возможных причин большей реакционной способности может состоять в том, что большие атомы более доступны для реагентов. Ранее уже отмечалось, что тяжелые представители этой группы легче вступают в радикальные реакции.

Полиэдрические соединения углерода, такие, как кубан и его производные R_4C_4, термодинамически менее устойчивы, чем арены, но для аналогов углерода по группе это утверждение несправедливо, тяжелые элементы группы 14/IV не образуют бензолоподобные структуры. Вместо этого недавно был получен ряд замкнутых полиэдрических соединений, включая тригонально-призматический Ge_6R_6 (**32**), квадратно-призматические Si_8R_8 и Sn_8R_8 (**33**) и пентагонально-призматический $Sn_{10}R_{10}$ (**34**)[1]. Оказалось, что размер группы R играет роль в формировании особенностей структуры, но общие закономерности его роли пока не установлены. Получение германиевого призматического соединения демонстрирует простые реакции, которые приводят к полиэдрическим соединениям:

$$6RGeCl_3 + 18Li \longrightarrow Ge_6R_6 + 18LiCl \quad R = -CH_2Si(CH_3)_3$$

[1] *Sekiguchi A., Kabuto C., Sakuri H.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **28**, 55 (1989); *Sita L. R., Kinoshita I.*, J. Amer. Chem. Soc., **133**, 1856 (1991).

Эту реакцию можно рассматривать как восстановление соединения Ge(IV) $RGeCl_3$ до кластерного соединения формально Ge(I).

Многие реакции олово- и свинецорганических соединений подобны реакциям их кремниевых и германиевых аналогов, но эффект инертной пары приводит к существованию соединений Ge(II), Sn(II) и Pb(II).

ЭЛЕКТРОНОИЗБЫТОЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГРУППЫ АЗОТА

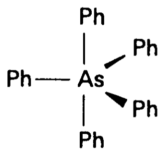
У металлоорганических соединений элементов группы 15/V появляются некоторые особенности, включая льюисовскую основность, связанную с неподеленной электронной парой на центральном атоме (как в :AsR_3). Кроме того, центральный атом может существовать в степенях окисления +3 или +5, как в AsR_3 и $AsPh_4^+$ соответственно.

15.15. Металлоорганические соединения мышьяка, сурьмы и висмута

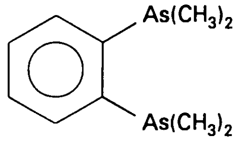
Поскольку два первых члена группы азота (N и P) несомненно относятся к неметаллам, здесь они не рассматриваются (см. гл. 11). Исследования в области органических производных тяжелых элементов этой группы привели к интересным новым соединениям с необычными типами связи.

Степени окисления +3 и +5 представлены во многих металлоорганических соединениях мышьяка, сурьмы и висмута. Примером соединения элемента в степени окисления +3 может служить $As(CH_3)_3$ (**6**), а в степени окисления +5 — $As(C_6H_5)_5$ (**35**). Соединения, в которых элементы имеют степень окисления +3, содержат неподеленные электронные пары и, следовательно, могут рассматриваться как электроноизбыточные; соединения элементов в степени окисления +5 относятся к «электроноточным».

Органические соединения мышьяка широко использовались для лечения бактериальных инфекций, применялись как гербициды и фунгициды. Однако из-за высокой токсичности мышьяка, сурьмы и висмута их металлоорганические соединения больше не применяются в промышленности. Тем не менее с ними можно работать в лаборатории, если использовать соответствующее оборудование, таким образом были синтезированы многие интересные соединения.



35

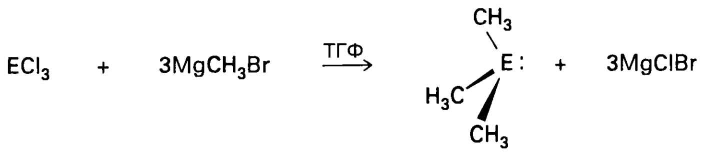


36 $C_6H_4(As(CH_3)_2)_2$, diars

а) Степень окисления +3

В этом разделе рассмотрен широкий класс соединений этих элементов с общей формулой ER_3, а также родственные органогалогениды и циклопентадиенильные соединения.

Реакция обмена реактива Гриньяра или литийорганического соединения с EX_3 (E = As, Sb, Bi; X = Cl, Br) обеспечивает удобный путь к триалкильным или триарильным соединениям:



Молекулы $E(CH_3)_3$ и их аналоги имеют тригонально-пирамидальное строение, что соответствует присутствию неподеленной пары на центральном атоме. Алкиларсины, например триметиларсин, летучи, токсичны и обладают резким, неприятным запахом. Ариларсины более устойчивы на воздухе и менее летучи.

Арил- и алкиларсины типа триметиларсина (**6**) выступают как лиганды в комплексах *d*-металлов. Сродство этих мягких оснований Льюиса к ионам *d*-металлов соответствует ряду $PR_3 > AsR_3 > SbR_3 \gg BiR_3$. Получено много комплексов с алкил- и ариларсинами, меньше известно комплексов со стибинами. Хорошим лигандом, например, служит бидентатное соединение, известное как diars (**36**). Благодаря его мягкому донорному характеру получено много алкил- и ариларсиновых комплексов с мягкими центральными атомами Rh(I), Ir(I), Pd(II) и Pt(II). Однако критерий «жесткости» лишь приблизительный, поэтому не следует удивляться фосфиновым и арсиновым комплексам с металлами в высших степенях окисления. Например, необычная для палладия степень окисления +4 стабилизируется diars-лигандами (**37**).

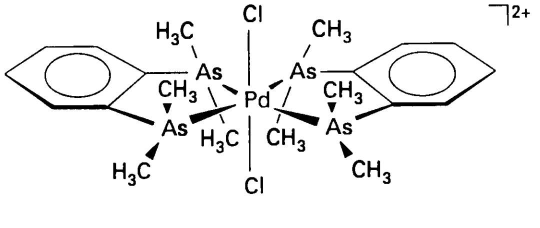
Получение этого соединения (diars) иллюстрирует некоторые общие реакции в синтезах органических соединений мышьяка. Исходным веществом служит $(CH_3)_2AsI$. Это соединение нельзя получить по реакции обмена между AsI_3 и реактивом Гриньяра или подобным карбанионным реагентом, потому что реакция не селективна к частичному замещению на атоме As, когда органическая группа достаточно компактна. Вместо этого соединение можно получить прямым взаимодействием галогеналкана CH_3I с металлическим мышьяком:

$$4As + 6CH_3I \rightarrow 3(CH_3)_2AsI + AsI_3$$

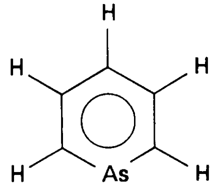
На следующей стадии действие натрия на $(CH_3)_2AsI$ приводит к $[(CH_3)_2As]^-$:

$$(CH_3)_2AsI + 2Na \rightarrow Na[(CH_3)_2As] + NaI$$

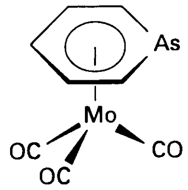
Образующийся сильный нуклеофил $[(CH_3)_2As]^-$ затем замещает хлор в 1,2-дихлорбензоле:



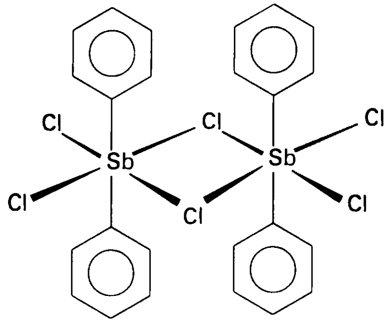
37



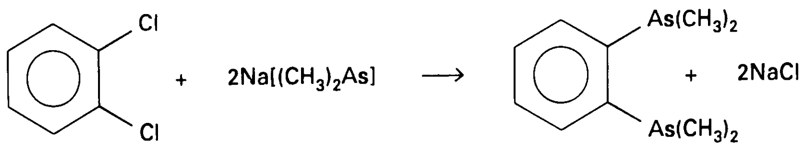
38 Арсабензол



39



40



Другое интересное соединение As(III) — арсабензол (**38**), аналог пиридина. Он не обладает свойствами σ-донора, как пиридин, но образует π-комплексы с элементами *d*-блока (**39**), аналогичные тем, которые образует бензол[1].

Для получения триалкил- и триарил-соединений мышьяка, сурьмы и висмута используют реакции обмена реактива Гриньяра или литийорганических соединений с EX_3. Порядок сродства этих мягких оснований Льюиса к ионам *d*-металлов приведен выше.

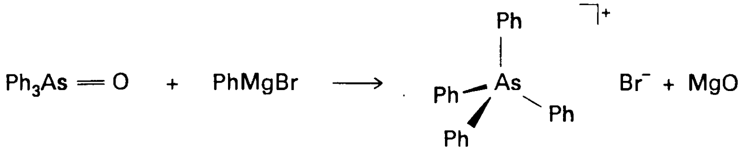
б) Степень окисления +5

Триалкиларсины взаимодействуют как нуклеофилы с галогеналканами, образуя соли тетраалкиларсония, которые содержат As(V):

$$As(CH_3)_3 + CH_3Br \rightarrow [As(CH_3)_4]Br$$

[1] *Ashe A. J.*, «The Group 5 heterobenzenes». Acc. Chem. Res., **11**, 153 (1978). Также кратным связям между элементами главных групп посвящен [Advances in Organometallic Chemistry, v. 39 (1996)].

Такую реакцию нельзя использовать для получения иона тетрафениларсония $[AsPh_4]^+$, потому что трифениларсин значительно более слабый нуклеофил, чем триметиларсин. В этом случае удобный способ обеспечивает реакция:



Реакция может показаться необычной, но это просто реакция обмена, в которой Ph^--анион замещает формально ион O^{2-}, присоединенный к атому As, при этом образуется соединение, в котором мышьяк сохраняет степень окисления +5. Образование термодинамически очень устойчивого соединения MgO также вносит свой вклад в энергию Гиббса этой реакции, его образование обеспечивает полноту протекания реакции.

Катионы тетрафениларсония, тетраалкиламмония и тетрафенилфосфония используют в синтетической неорганической химии как объемные катионы для стабилизации крупных анионов. Ион тетрафениларсония служит также исходным веществом для получения других металлоорганических соединений As(V). Например, при действии фениллития на тетрафениларсониевую соль образуется пентафенилмышьяк (**35**), соединение As(V):

$$[AsPh_4]Br + LiPh \rightarrow AsPh_5 + LiBr$$

Пентафенилмышьяк имеет тригонально-бипирамидальное строение, как и следует из модели ОЭПВО. Ранее уже упоминалось (разд. 3.3), что квадратно-пирамидальная структура часто близка по энергии к тригонально-бипирамидальной, и аналогичное соединение сурьмы $SbPh_5$ действительно имеет структуру квадратной пирамиды. Подобная реакция при тщательно контролируемых условиях дает неустойчивое соединение $As(CH_3)_5$.

Для степени окисления +5 достаточно характерны соединения со смешанными заместителями, один из примеров уже упоминался — $OAsR_3$; известны и подобные галогениды, например $Sb_2Ph_4Cl_6$. Молекула последнего соединения состоит из двух октаэдров (вокруг каждого атома Sb), объединенных общим ребром (**40**).

Катионы тетрафениларсония, тетрафенилфосфония и тетраалкиламмония используют в синтетической неорганической химии как объемные катионы для стабилизации крупных анионов. Ион тетрафениларсония также служит исходным веществом для получения других металлоорганических соединений As(V).

Пример 15.6. ***Корреляция степени окисления и устойчивости.***

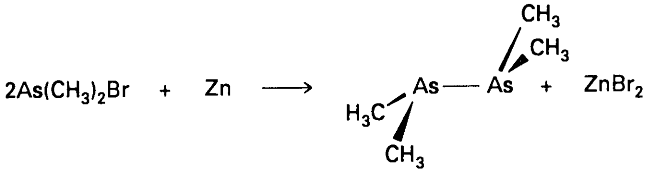
Опишите устойчивость алкильных соединений соседних элементов германия и мышьяка в высших для их групп степенях окисления и в степенях окисления меньших на 2 единицы.

Ответ. Наиболее характерная степень окисления германия в германийорганических соединениях +4, что соответствует высшей для данной группы степени окисления. Известны только несколько германийорганических соединений для Ge(II). Напротив, соединения As(V), например $As(CH_3)_5$, неустойчивы по сравнению с соединениями As(III), например $As(CH_3)_3$. Одно из возможных объяснений состоит в том, что при переходе вдоль периода слева направо элементы становятся более электроотрицательными, поэтому достижение высшей степени окисления становится все труднее. Эта трудность особенно усиливается с заместителями с низкой электроотрицательностью, как CH_3. Эти закономерности в устойчивости соединений элементов в различных степенях окисления соответствуют закономерностям для простых неорганических соединений германия и мышьяка.

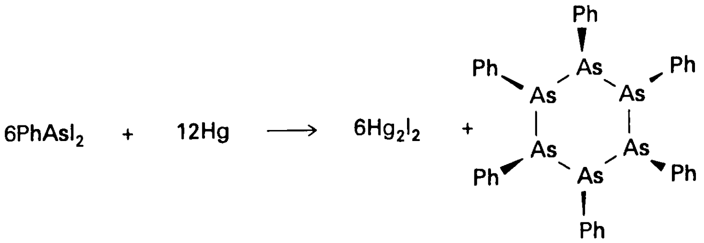
Вопрос 15.6. Сравните формулы наиболее устойчивых водородных соединений германия и мышьяка (гл. 8) с формулами их метильных соединений. Можно ли объяснить разницу на основе величин электроотрицательности C и H?

15.16. Цепочечные соединения и соединения с кратной связью

Цепочечное соединение тетраметилдиарсин $(CH_3)_2AsAs(CH_3)_2$ было одним из первых полученных металлоорганических соединений. Удобным способом получения служит реакция $As(CH_3)_2Br$ с металлическим цинком:



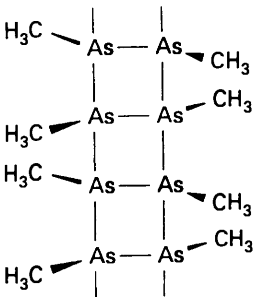
Известны также циклические арсины, включая $(PhAs)_6$. Синтез последнего осуществляется путем отрыва иода от дииодида фенилмышьяка:



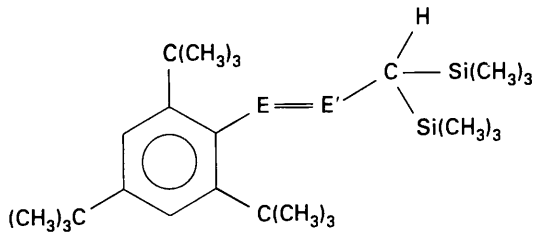
Известно также много других соединений со связью мышьяк–мышьяк. Среди них одно соединение обладает структурой, напоминающей лестницу (**41**), оно получено восстановлением CH_3AsI_2 действием $Sb(C_4H_9)_3$:

$$n\,CH_3AsI_2 + Sb(C_4H_9)_3 \rightarrow [AsCH_3]_n + n\,Sb(C_4H_9)_3I_2$$

Как и в случае дисилаэтенов, объемные заместители позволяют предотвратить полимеризацию и циклизацию групп E–R. Этот путь привел к формально дважды связанным системам общей формулы RE=ER, где E может быть P, As или Sb, включая ряд соединений, содержащих связи P=As и P=Sb (**42**).



41



42 (E,E') = (P,As), (P,Sb), (As,P)

Известны цепочечные и циклические арсины со связью мышьяк–мышьяк. Существует также много других соединений со связями мышьяк–мышьяк, некоторые соединения содержат двойные связи с мышьяком и сурьмой.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Elschenbroich Ch., Salzer A., Organometallics, VCH, Weinheim and New York, 1992. Эта краткая и хорошо иллюстрированная книга обеспечивает прекрасное введение в химию металлоорганических соединений элементов главных групп и *d*-металлов.

Comprehensive organometallic chemistry, ed. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel., Pergamon, Oxford, 1982. Т. 1 и 2 посвящены элементам *s*- и *p*-блоков. Гл. 1 [*O'Neill M. E., Wade K.* «Main group structure and bonding relationships», V. 1, p. 1] обеспечивает хорошее введение, дальнейшие главы дают широкий охват материала. Второе издание: Comprehensive organometallic chemistry, ed. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, C. E. Housecroft. Vols. 1 and 2, 1995.

Aylett B. J., Organometallic compounds. Chapman Et Hall, London, 1979. Металлоорганические соединения групп 14/IV и 15/V.

Organometallic syntheses, ed. J. J. Eisch. Vols. 1–4. Academic Press, New York, 1965–88. Эта серия обеспечивает описание методов и подробных процедур для синтезов важнейших металлоорганических соединений элементов *p*-блока.

Comprehensive supramolecular chemistry, ed. J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. McNicol, F. Vögtle. Vols. 1–11. Pergamon Press, Oxford, 1996.

УПРАЖНЕНИЯ

15.1 Объясните, почему некоторые из перечисленных соединений относят к металлоорганическим, а другие нет: а) $B(CH_3)_3$, б) $B(OCH_3)_3$, в) $Na_4(CH_3)_4$, г) $SiCl_3(CH_3)$, д) $N(CH_3)_3$, е) ацетат натрия, ж) $Na[B(C_6H_5)_4]$.

15.2 Желательно без использования справочного материала изобразите периодическую таблицу для элементов *s*- и *p*-блоков и 12-й группы. Озаглавьте каждую группу формулой типичного метильного соединения и укажите: а) положение солеобразных (ионных) метильных соединений; б) положение электронодефицитных, «электроноточных», электроноизбыточных метильных соединений; в) закономерности для $\Delta_f H^\circ$ в *p*-блоке.

15.3 Напишите формулу для каждого из следующих соединений. Для неионных соединений дайте альтернативные названия как производных от их водородных соединений, если они названы как металлоорганические соединения, и наоборот: а) триметилвисмут, б) тетрафенилсилан, в) бромид тетрафениларсония, г) тетрафенилборат калия.

15.4 Назовите каждое из перечисленных соединений и классифицируйте их: а) $SiH(C_2H_5)_3$, б) $BCl(C_6H_5)_2$, в) $Al_2Cl_2(C_6H_5)_4$, г) $Li_4(C_2H_5)_4$, д) $RbCH_3$.

15.5 Изобразите структуры: а) метиллития, б) триметилбора, в) гексаметилдиалюминия, г) тетраметилсилана, д) триметиларсина, е) тетрафениларсония.

15.6 Опишите склонность к ассоциации через метильные мостики для триметильных соединений бора, алюминия, галлия и индия. Дайте возможное объяснение различия между бором и алюминием.

15.7 Среди перечисленных соединений укажите те, которые могут служить: 1) хорошим карбанионным нуклеофильным реагентом, 2) средней силы кислотой Льюиса, 3) средней силы основанием Льюиса (центральным атомом), 4) сильным восстановителем. (Соединение может обладать более чем одним таким свойством.) а) $Li_4(CH_3)_4$, б) $Zn(CH_3)_2$, в) $(CH_3)MgBr$, г) $B(CH_3)_3$, д) $Al_2(CH_3)_6$, е) $Si(CH_3)_4$, ж) $As(CH_3)_3$.

15.8 Для подходящих соединений из упражнения 15.7 напишите уравнения химических реакций для а) реакции одного из карбанионных реагентов с $AsCl_3$ и $SiPh_2Cl_2$; б) реакции кислоты Льюиса с NH_3; в) реакции основания Льюиса с кислотой Льюиса $[HgCH_3][BF_4]$.

15.9 Приведите примеры синтезов металлоорганических соединений по каждому из следующих типов реакций и в каждом случае укажите факторы, которые способствуют реакции: а) реакция металла с органическим галогенидом, б) трансметаллирование, в) двойное замещение (обмен).

15.10 Определите, какое соединение в каждой паре является более сильным восстановителем, и дайте физические обоснования вашего ответа: а) $Na[C_{10}H_8]$ и $Na[C_{14}H_{10}]$; б) $Na[C_{10}H_8]$ и $Na_2[C_{10}H_8]$ (где $C_{10}H_8$ — нафталин, а $C_{14}H_{10}$ — антрацен).

15.11 Определите вероятный тип реакции, напишите уравнение химической реакции (или отметьте ее отсутствие) и объясните систематику типов реакций, на основании которой вы решали, происходит данная реакция или нет.

а) Кальций и диметилртуть.

б) Ртуть и диэтилцинк.

в) Метиллитий и трифенилхлорсилан в эфире.

г) Тетраметилсилан и хлорид цинка в эфире.

д) Триметилсилан и этен в растворе хлороплатиновой кислоты в 2-пропаноле.

15.12 Напишите уравнения химических реакций, которые иллюстрируют: а) прямой синтез $SiCl_2(CH_3)_2$; б) перераспределение в $SiCl_2(CH_3)_2$.

15.13 Используя кремний и хлорметан в качестве исходных веществ, напишите уравнения химических реакций и условия их проведения для получения поли(диметилсилоксана).

15.14 Не учитывая соединений со связью металл–металл, опишите закономерности для степеней окисления элементов групп с 13/III по 15/V в металлоорганических соединениях.

15.15 Для простых металлоорганических соединений элементов групп 1, 2, 12, 13/III и 14/IV кратко опишите периодические закономерности в а) энтальпиях связи металл–углерод; б) кислотности по Льюису; в) основности по Льюису.

15.16 Кратко изложите закономерности для каждого процесса, приведенного ниже, дайте ваши обоснования:

а) Относительная легкость пиролиза $Si(CH_3)_4$ и $Pb(CH_3)_4$ при 300°С.

б) Относительная льюисовская кислотность для $Li_4(CH_3)_4$, $B(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_4$ и $Si(CH_3)Cl_3$.

в) Относительная льюисовская основность для $Si(CH_3)_4$ и $As(CH_3)_3$.

г) Способность $Li_4(CH_3)_4$ и $Hg(CH_3)_2$ замещать галогенид в $GeCl_4$.

15.17 Учитывая чувствительность к кислороду, влаге и летучесть соединений, укажите основные приемы (вакуумная система, инертная атмосфера, аппаратура Шленка или открытые колбы), которые предпочтительны для работы со следующими металлоорганическими соединениями: а) $Li(CH_3)_4$ в эфире; б) триметилбор; в) триизобутилалюминий; г) $AsPh_3$ (тв.); д) $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ (ж.).

15.18 «Насыщенное» циклическое соединение $Si_6(CH_3)_{12}$, которое имеет полосу поглощения в ближней УФ области, может быть восстановлено натрием, при этом образуется радикал-анион $[Si_6(CH_3)_{12}]^-$. Какие молекулярные орбитали участвуют в этих процессах?

15.19 Приведите уравнения реакций и условия их проведения для синтеза $R_2Si{=}SiR_2$ из R_2SiCl_2 и укажите тип групп R, который необходим для получения устойчивого продукта.

ЗАДАНИЯ

15.1 Цена триметилалюминия на порядок выше цены триэтилалюминия. Опишите методы синтеза этих соединений и объясните разницу в стоимости.

15.2 Исправьте ошибки и объясните их происхождение в следующих утверждениях. а) Метильные соединения лития, цинка и германия ассоциированы через многоцентровые M—C—M связи, потому что число содержащихся в них метильных групп меньше, чем число валентных орбиталей у металла. б) Реакции замещения у металлоорганических соединений кремния, например у хлорэтилметилфенилсилана, как правило, проходят по ассоциативному механизму с полной потерей стереохимии. в) Склонность к участию в радикальных реакциях у соединений ER_4 увеличивается при переходе вниз по группе от E=Si к Pb, что коррелирует с уменьшением энтальпии связей E—C.

15.3 Соединение $(C_6H_5)_3Pb{-}Pb(C_6H_5)_3$ выдерживает нагревание до 300°С. Напишите возможные реакции для этого соединения с а) натрием в жидком аммиаке, б) HBr, в) $[Pt(PPh_3)_4]$ (это соединение легко теряет два трифенилфосфиновых лиганда). Дайте ваше объяснение для каждого случая.

15.4 Опираясь на общие закономерности для энергий атомных уровней, объясните вероятный порядок расположения π- и π^*-орбиталей в $R_2Si{=}SiR_2$ и $R_2Ge{=}GeR_2$. Приведите примеры того, как этот порядок энергетических уровней проявляется в реакциях дигермаэтенов по сравнению с реакциями дисилаэтенов.

15.5 Хотя соединения тетраалкилолова не являются кислотами Льюиса, галогеналкилстаннаны — кислоты Льюиса. Были определены термодинамические параметры образования комплексов трифенилфосфиноксида с рядом галогентриалкилстаннанов [*Yoder C.* et al. Organometallics, **5**, 118 (1986)]. Обобщите закономерности в энтальпиях образования комплексов и обсудите возможные объяснения этих закономерностей.

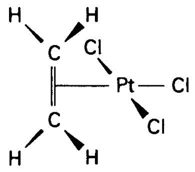
15.6 Было сообщение о синтезе первого стабильного гермаэтена [*Couret C., Escudie J., Satge J., Lazraq M.*, J. Amer. Chem. Soc., **109**, 4411 (1987)]. Рассмотрите реакции, использованные в этом синтезе, поразмышляйте, почему каждая из них термодинамически выгодна. Опишите взаимодействие оснований Льюиса с этим гермаэтеном и предложите причины, почему такое взаимодействие возможно, в то время как простые алкены не взаимодействуют с основаниями Льюиса.

15.7 Даны $Ge(CH_3)_3Cl$, $H_2C{=}CCH(C_6H_5)$ и другие реагенты по вашему выбору; опираясь на аналогии с химическими свойствами кремния, приведите уравнения химических реакций и условия их проведения для синтеза $(CH_3)_3GeCH_2CH_2(C_6H_5)$.

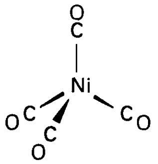
16 МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ *d*- И *f*-БЛОКОВ

Элементоорганическая химия металлов *p*-блока была достаточно хорошо изучена уже в начале XX в., но для элементов *d*- и *f*-блоков она развивалась значительно позже. С середины 1950-х гг. металлоорганическая химия *d*- и *f*-элементов превратилась в интенсивно развивающуюся область химии, которая открывает новые типы реакций, необычные структуры и находит практическое применение в органическом синтезе и промышленном катализе. Глава начинается с обсуждения структуры, типа связи и реакционной способности карбонилов металлов, которые составляют основу металлоорганической химии элементов *d*-блока. Затем рассматриваются углеводородные лиганды, их различные структуры, модели связи и реакционная способность. В завершение дается описание строения и реакционной способности кластерных соединений металлов, которые были одним из объектов пристального внимания в последнее время. Глава 17 продолжает тему обсуждением роли металлоорганических соединений в катализе.

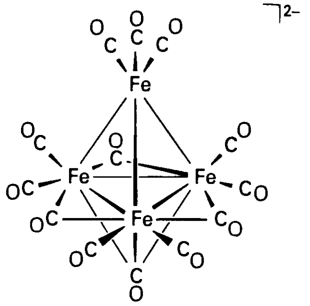
Несколько металлоорганических соединений элементов *d*-блока были синтезированы и частично охарактеризованы еще в XIX в. Первое из них (**1**) — комплекс этилена с платиной(II) был получен В. К. Цейзе в 1827 г. Первый комплекс, содержащий карбонильные группы, — $[Pt(Cl)_2CO]_2$ — был синтезирован П. Шютценбергером в 1868 г. Следующим важным открытием было получение первого карбонила металла — тетракарбонила никеля (**2**), который был синтезирован Л. Мондом, К. Лангером и Ф. Квинке в 1890 г. Начиная с 1930-х гг. В. Хибер в Мюнхене синтезировал широкий ряд карбонильных кластерных соединений металлов, многие из которых являются анионами, включая $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$ (**3**). Из этой работы стало ясно, что химия карбонилов металлов чрезвычайно разнообразна. Однако, поскольку структуры этих и других металлоорганических соединений элементов *d*- и *f*-блоков трудно или даже невозможно установить чисто химическими методами, основные достижения связаны с развитием рентгеноструктурного анализа для точного определения строения твердых образцов и ИК и ЯМР спектроскопии для структурной информации о растворах. Открытие удивительно устойчивого металлоорганического соединения ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$ произошло в то время (1951 г.), когда эти методы были вполне доступны. «Сэндвичевая» структура ферроцена (**4**) была вскоре определена из данных ИК спектров, а затем уточнена в деталях по результатам рентгеноструктурного анализа.



1 $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$



2 $Ni(CO)_4$



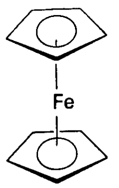
3 $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$

Устойчивость, структура и связь в ферроцене не поддавались классической интерпретации Льюиса и поэтому привлекли внимание химиков. Трудная проблема, в свою очередь, породила целый ряд синтетических, аналитических и теоретических исследований, что привело к быстрому развитию химии металлоорганических соединений элементов *d*-блока. Два выдающихся исследователя, работавшие на стадии формирования этой проблемы, — Эрнст Фишер в Мюнхене и Джефри Уилкинсон в Лондоне — были в 1973 г. удостоены Нобелевской премии[1]. Аналогичным образом металлоорганическая химия элементов *f*-блока стала бурно развиваться после того, как в конце 1970-х гг. было открыто, что лиганд пентаметилциклопентадиенил C_5Me_5 образует устойчивые соединения с элементами *f*-блока (**5**).

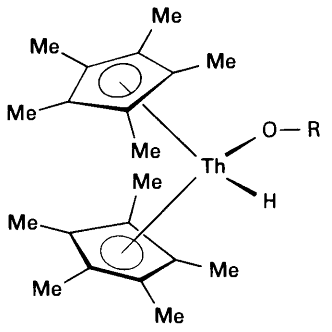
В этой главе, как и в гл. 15, в качестве металлоорганических соединений рассматриваются те, которые содержат хотя бы одну связь металл—углерод (M—C). Тогда соединения (**1**)–(**5**), очевидно, относятся к металлоорганическим, в то время как комплекс $[Co(en)_3]^{3+}$, который содержит углерод, но не имеет связей M—C, таковым не является. Цианидные комплексы металлов типа гексацианоферрат(II)-иона также имеют связи M—C, но, поскольку их свойства больше похожи на свойства обычных вернеровских комплексов, они обычно не рассматриваются как металлоорганические. Напротив, комплексы с изоэлектронными лигандами CO считаются металлоорганическими. Такое произвольное разделение обосновано тем, что большинство карбонилов металлов существенно отличаются по физическим и химическим свойствам от вернеровских комплексов.

В соответствии с рекомендуемыми правилами, используется та же номенклатура, что и для вернеровских комплексов (разд. 7.2). Название комплекса записывается в одно слово: сначала перечисляются лаганды-анионы, затем нейтральные лиганды, потом катионы, в конце указывается название металла и степень его окисления в круглых скобках. Номенклатура, используемая в научных журналах, не всегда строго следует этим правилам, часто встречается название металла в середине названия соединения, степень окисления нередко опущена. Например, (**6**) иногда называют бензолмолибдентрикарбо-

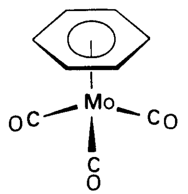
[1] Подробности см. в [*Wilkinson G.*, J. Organometal. Chem., **100**, 273 (1975)].



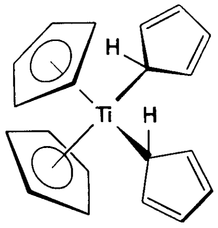
4 $Fe(C_5H_5)_2$



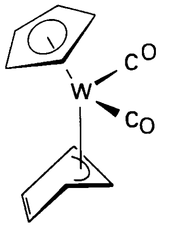
5



6 $Mo(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_3$



7 $Ti(\eta^1\text{-}C_5H_5)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$



8 $W(\eta^3\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$

нил, а не правильным названием бензол(трикарбонил)молибден(0). Названия нейтральных лигандов-радикалов имеют суффикс -ил — метил, циклопентадиенил, аллил.

Формулы записывают так же, как и для вернеровских комплексов: сначала металл, а затем лиганды, перечисляемые в следующем порядке — катионы, нейтральные, анионы. Текст данной книги в основном следует этим рекомендациям, за исключением тех случаев, когда другой порядок лигандов позволяет прояснить конкретный вопрос.

Дальнейшие особенности обозначения связаны с тем, что органические лиганды обладают особым свойством: один лиганд может быть присоединен к центральному атому через несколько своих атомов одновременно (например, ферроцен). Как было указано в разд. 15.1, число атомов лиганда, с которыми образует связь атом металла, обозначается греческой буквой η с численным индексом. Обозначение не зависит от используемой модели связи. Например, CH_3-группа, присоединенная одинарной связью M–C, является моногапто-лигандом η^1. Этилен становится дигапто-лигандом η^2, если оба атома углерода находятся на расстоянии в пределах длины связи с металлом (**1**). Лиганд C_5H_5 с атомом железа в ферроцене (**4**) образует пентагапто-связь η^5. C_5H_5, который часто обозначают символом Cp, может также быть моногапто- (**7**) и тригапто-лигандом (**8**).

СВЯЗЬ

В химии металлоорганических соединений, как и в большинстве других областей химии, концепции замкнутых электронных оболочек и (в меньшей степени) степеней окисления помогают понять строение и реакционную способность соединений.

16.1. Подсчет числа валентных электронов

В 1920-х гг. английский химик Н. В. Сиджвик установил, что атом металла в простейшем карбониле металла типа $Ni(CO)_4$ имеет столько же валентных электронов (18), сколько и благородный газ, завершающий длинный период, в котором находится данный металл. Сиджвик предложил термин «правило инертного газа» для этого обозначения устойчивости, но сейчас его обычно называют **правилом 18 электронов**. Следует отметить, что правило 18 электронов не выполняется так строго для металлоорганических соединений элементов d-блока, как правило октета для соединений элементов второго периода. Однако исключения из этого правила обычно могут быть объяснены.

При подсчете электронов все атомы металла и лиганды считаются нейтральными. Если комплекс заряжен, просто добавляют или вычитают соответствующее число электронов из общего числа. Учитывают все валентные электроны атома металла и все электроны, поставляемые лигандами. Например, $Fe(CO)_5$ приобретает 18 электронов: восемь электронов от атома железа и 10 электронов за счет пяти лигандов CO. В табл. 16.1 приведено максимальное количество электронов, которые могут быть отданы атому металла некоторыми наиболее распространенными лигандами.

Правило 18 электронов признает особую устойчивость электронной конфигурации, соответствующей конфигурации благородного газа, который завершает длинный период, где расположен металл.

а) Правило 18 электронов и формулы карбонилов металлов

Правило 18 электронов позволяет систематизировать формулы карбонилов металлов. Как показано в табл. 16.2, у карбонилов элементов 4-го периода с 6-й по 10-ю группы чередуются один или два атома металла и уменьшается число лигандов CO. Биядерные карбонилы образуют элементы нечетных групп, которые имеют нечетное число валентных электронов и, таким образом, димеризуются, образуя связи металл–металл (M–M). Уменьшение числа лигандов CO слева направо вдоль периода требуется для сохранения 18 валентных электронов.

Те же принципы применяют, когда другие мягкие лиганды занимают место в координационной сфере. Два примера: бензол(трикарбонил)молибден(0) (**6**) и бис(циклопентадиенил)(тетракарбонил)дижелезо(0) (**9**) — оба подчиняются правилу 18 электронов. Это правило может быть расширено для простых полиядерных карбонилов, если при подсчете валентных электронов на заданном атоме металла в кластере добавлять один электрон на каждую связь M–M от

Таблица 16.1. Некоторые органические лиганды

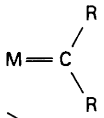
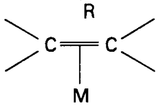
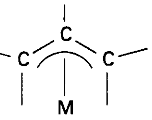
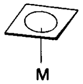
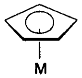
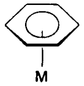
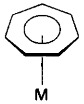
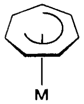
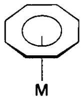
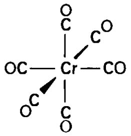
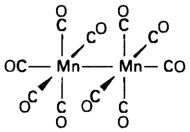
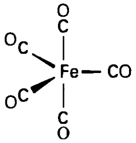
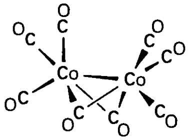
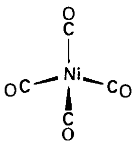
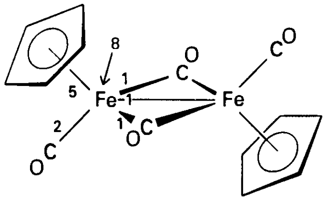
Число доступных электронов	*Тип связи*	*Лиганд*	*Структура металл—лиганд*
1	η^1	Метил, алкил $\cdot CH_3$, $\cdot CH_2R$	M—CH_3
2	η^1	Алкилиден (карбен)	
2	η^2	Алкен $H_2C{=}CH_2$	
3	η^3	π-Аллил C_3H_5	
3	η^1	Алкилидин (карбин) C—R	M≡C—R
4	η^4	1,3-Бутадиен C_4H_6	
4	η^4	Циклобутадиен C_4H_4	
5 (3) (1)	η^5 η^3 η^1	Циклопентадиенил C_5H_5 (Cp)	
6	η^6	Бензол C_6H_6	
6	η^7	Циклогептатриенил (тропилий) C_7H_7	
6	η^6	Циклогептатриен C_7H_8	
8 (6) (4)	η^8 η^6 η^4	Циклооктатетраенил C_8H_8 (cot)	

Таблица 16.2. Формулы и подсчет валентных электронов для некоторых карбонилов 4-го периода

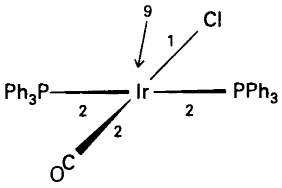
Группа	*Формула*	*Валентные электроны*		*Структура*
6	$Cr(CO)_6$	Cr 6(CO)	6 12 18	
7	$Mn_2(CO)_{10}$	Mn 5(CO) M—M	7 10 1 18	
8	$Fe(CO)_5$	Fe 5(CO)	8 10 18	
9	$Co_2(CO)_8$	Co 4(CO) M—M	9 8 1 18	
10	$Ni(CO)_4$	Ni 4(CO)	10 8 18	

этого атома металла. Однако, как будет показано далее, правило 18 электронов не применимо для M_6 и более крупных кластеров; оно также не применимо для некоторых кластеров меньших, чем M_6 (например, $([Fe_4(CO)_{13}]^{2-})$.

Карбонилы элементов 4-го периода с 6-й по 10-ю группы имеют поочередно один или два атома металла и уменьшающееся число лигандов CO.



9 $Fe_2(CO)_4(C_5H_5)_2$



10 *транс*-$[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl]$

б) Комплексы с 16 электронами

Металлоорганические соединения с 16 валентными электронами чаще встречаются у элементов правой части d-блока, в частности у элементов групп 9 и 10 (табл. 16.3). К таким соединениям (которые, как правило, имеют квадратное строение) относятся $[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl]$ (**10**) и анион соли Цейзе $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$ (**1**). Квадратные 16-электронные комплексы часто встречаются для металлов с конфигурацией d^8 среди тяжелых элементов групп 9 и 10, особенно для Rh(I), Ir(I), Pd(II) и Pt(II). Как было сказано в разд. 7.5, энергия стабилизации полем лигандов для d^8-комплексов делает предпочтительной низкоспиновую квадратную конфигурацию, когда величина Δ большая, что типично для ионов и атомов d-металлов 4-го и 5-го периодов. $d_{x^2-y^2}$-Орбиталь остается свободной, а d_{z^2}-орбиталь, которая дважды заполнена, стабилизируется.

Таблица 16.3. Области применимости правила 16/18 электронов для металлоорганических соединений элементов d-блока

Обычно меньше, чем 18			*Обычно 18 электронов*			*16 или 18 электронов*	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

Металлоорганические соединения с 16 валентными электронами чаще встречаются у элементов правой части d-блока, особенно в группах 9 и 10.

Пример 16.1. ***Подсчет валентных электронов на атоме металла.***

Выполняется ли правило 18 электронов для а) $[Ir(CH_3)(CO)(PPh_3)Br_2]$, б) $[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^6\text{-}C_6H_6)]$?

Ответ. а) У атома Ir девять валентных электронов; два атома брома и CH_3-радикал — одноэлектронные доноры; CO и PPh_3 — двухэлектронные доноры. Таким образом, число валентных электронов на атоме металла составляет $9 + 3 \cdot 1 + 2 \cdot 2 = 16$, что согласуется с существованием 16- или 18-электронных комплексов для металлов 9-й группы. б) У атома Cr (6-я группа) шесть валентных электронов, $\eta^5\text{-}C_5H_5$-лиганд подает пять электронов, а $\eta^6\text{-}C_6H_6$ — шесть; таким образом, число валентных электронов составляет $6 + 5 + 6 = 17$. Этот комплекс не подчиняется правилу 18 электронов и неустойчив. Близкий устойчивый комплекс — 18-электронный $[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$.

Вопрос 16.1. Вероятно ли существование $Mo(CO)_7$?

в) Исключения из правила 16/18 электронов

Исключения из правила 16/18 электронов встречаются у элементов левой части d-блока[1)]. В их комплексах стерические и электронные факторы конкурируют между собой и невозможно из-за отталкивания разместить достаточное число лигандов вокруг металла для выполнения правила или осуществить димеризацию. Например, простейший карбонил в 5-й группе $[V(CO)_6]$ — 17-электронный комплекс. Среди других примеров $[W(CH_3)_6]$ с 12 электронами и $[Cr(\eta^5\text{-}Cp)(CO)_2(PPh_3)]$ с 17 электронами. Последнее соединение — хороший пример роли стерического фактора. Когда объемный лиганд трифенилфосфин замещается компактным лигандом CO, образуется димерное соединение с длинной, но устойчивой связью Cr—Cr, причем димеры существуют и в твердом веществе, и в растворе. Образование связи Cr—Cr в $[Cr(\eta^5\text{-}Cp)(CO)_3]_2$ увеличивает число электронов на каждом атоме металла до 18.

[1)] Серию статей по 17- и 19-электронным металлоорганическим соединениям см. в [Organometallic radical processes, ed. W. C. Trogler, Amsterdam, 1990; *Tyler D. R.*, «19-Electron organometallic adducts». Acc. Chem. Res., **24**, 325 (1991)].

Отклонения от правила 16/18 электронов характерны для нейтральных бис(циклопентадиенильных) комплексов, которые образуют большинство металлов d-блока. Поскольку два лиганда η^5-циклопентадиенила дают 10 валентных электронов, правило 18 электронов выполняется только для нейтральных соединений металлов 8-й группы. Именно такие комплексы (например, ферроцен) наиболее устойчивы среди себе подобных. Их устойчивость подтверждается длинами связей и окислительно-восстановительными реакциями. Так, например, 19-электронный комплекс $[Co(\eta^5\text{-}Cp)_2]$ легко окисляется, образуя 18-электронный катион $[Co(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$.

Исключения из правила 16/18 электронов характерны для элементов левой части d-блока.

16.2. Степень окисления и формальный заряд лигандов

Степень окисления играет менее заметную роль в металлоорганической химии металлов d-блока по сравнению с другими областями неорганической химии. Однако степени окисления помогают систематизировать такие реакции, как окислительное присоединение (разд. 8.3). Они также позволяют устанавливать аналогии между химическими свойствами металлоорганических комплексов и вернеровскими комплексами. Например, для U(IV), Fe(II) и Fe(III) известны оба типа комплексов. Принципиальная разница между металлоорганическими соединениями и вернеровскими комплексами с жесткими лигандами состоит в том, что мягкие органические лиганды способствуют стабилизации низших степеней окисления. В металлоорганических комплексах, как и в галогенидах или оксидах, способность металла достигать высшей степени окисления уменьшается при переходе от 6-й группы в правую часть d-блока.

Правила подсчета степени окисления элемента в металлоорганических комплексах те же самые, что и для обычных соединений. При этом считают, что лиганды типа ·H, $\cdot CH_3$ и $\cdot C_5H_5$ принимают электрон от атома металла и, следовательно, имеют степень окисления −1. Лиганду CO формально приписывают степень окисления 0, как и замещенным фосфиновым лигандам типа PMe_3. Так, ферроцен можно рассматривать как соединение Fe(II), а ферроцений-ион $[Fe(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$ — как соединение Fe(III). Следовательно, формальное название ферроцена — бис(η^5-циклопентадиенил)железо(II). Степень окисления металла часто опускают, если при этом не возникает неопределенность. Когда

плоский лиганд η^8-циклооктатетраен принимает два электрона, он становится (формально) ароматическим дважды заряженным анионом $[C_8H_8]^{2-}$. С двумя такими лигандами-анионами в ураноцене $[U(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$ атому урана можно приписать степень окисления +4, и формальное название ураноцена — бис(η^8-циклооктатетраенил)уран(IV).

Помимо ураноцена, содержащего U(IV), высокая степень окисления металла встречается в неустойчивом комплексе W(VI) $[W(CH_3)_6]$ и в комплексе Re(VII) $[Re(O)_3(\eta^5\text{-}Cp)]$ (**11**).

Пример 16.2. ***Определение степени окисления.***

Определите степени окисления иридия и хлора в $[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl]$.

Ответ. Лиганды CO и PPh_3 — нейтральные двухэлектронные доноры и не влияют на степень окисления иридия. Атом хлора — одноэлектронный лиганд, и в комбинации с металлом ему присваивают степень окисления −1. Поскольку комплекс в целом электронейтрален (т. е. сумма всех степеней окисления равна нулю), степень окисления иридия равна +1.

Вопрос 16.2. Определите степень окисления кобальта в $[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]$.

Как было отмечено в разд. 16.1, подсчет валентных электронов на атоме металла в металлоорганических соединениях можно выполнить без определения степени окисления. Таким образом, разумно игнорировать степень окисления при определении числа валентных электронов металла в металлоорганическом соединении, необходимо учитывать только число электронов нейтрального атома металла, электронов, подаваемых нейтральными лигандами, и общий заряд соединения.

> В металлоорганических соединениях способность металла проявлять высшие степени окисления уменьшается при переходе от 6-й группы в правую сторону *d*-блока.

КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ *d*-БЛОКА

Гомолигандные карбонилы — это карбонильные комплексы, в которых присутствует только один вид лигандов. Простейшие гомолигандные карбонилы металлов могут быть получены для большинства *d*-металлов, но для палладия и платины они настолько неустойчивы, что существуют только при низкой температуре. Простые нейтральные карбонилы неизвестны для меди, серебра, золота и элементов 3-й группы[1]. Карбонилы металлов — удобные исходные реагенты для синтеза других металлоорганических соединений, их используют в органическом синтезе и промышленном катализе.

[1] Карбонильный катион серебра $[OCAgCO]^+$ описан в [*Hurlburt P. K., Rack J. J., Dec S. F., Anderson O. P., Strauss S. H.*, Inorg. Chem., **32**, 373 (1993)].

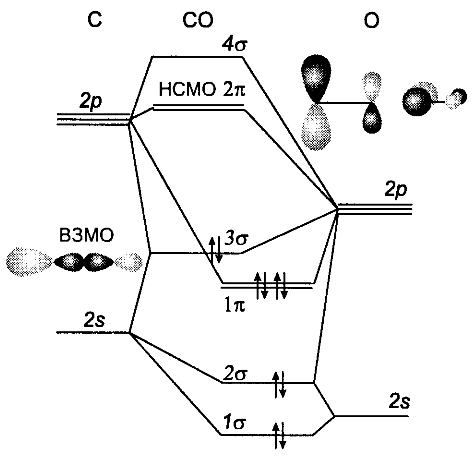
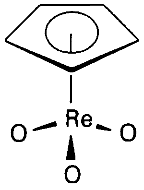


Рис. 16.1. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для CO. При образовании комплексов с металлами наиболее важны заполненные 3σ- и вакантные 2π-орбитали.



11 $Re(\eta^5\text{-}C_5H_5)O_3$

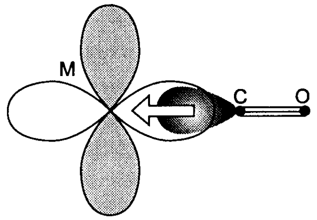
16.3. Оксид углерода как лиганд

Оксид углерода — наиболее распространенный π-акцепторный лиганд в металлоорганической химии. К атому металла он присоединяется главным образом через атом углерода.

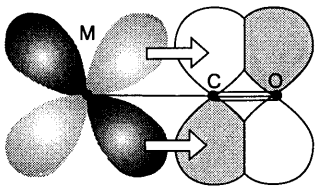
а) Молекулярные орбитали CO

Схема молекулярных орбиталей для CO (рис. 16.1) показывает, что ВЗМО имеет σ-симметрию и ее основное «облако» направлено от углеродного атома. Сами орбитали были изображены на рис. 3.23. Когда CO действует как лиганд, эта σ-орбиталь служит очень слабым донором по отношению к атому металла и образует с ним σ-связь (**12**). НСМО для CO представляют собой π^*-орбитали. Эти две орбитали играют решающую роль, потому что они могут перекрываться с *d*-орбиталями металла, которые имеют локальную π-симметрию (например, t_{2g}-орбитали в комплексе с симметрией O_h (**13**)). Перекрывание по π-типу приводит к делокализации электронов от заселенных *d*-орбиталей атома металла на свободные π^*-орбитали лигандов CO, таким образом, лиганд действует и как π-акцептор.

Закономерности в длинах связи CO и частотах валентных колебаний, получаемые из ИК спектров, в основном согласуются с описанной моделью связи. Так, сильные σ-донорные лиганды, присоединенные к карбонилу металла, и формальный отрицательный заряд на анионе карбонила металла приводят к небольшому увеличению длины связи и существенному уменьшению частоты валентных колебаний CO (табл. 16.4). Это поведение соответствует модели связи, так как увеличение электронной плотности на атоме металла делока-



12



13

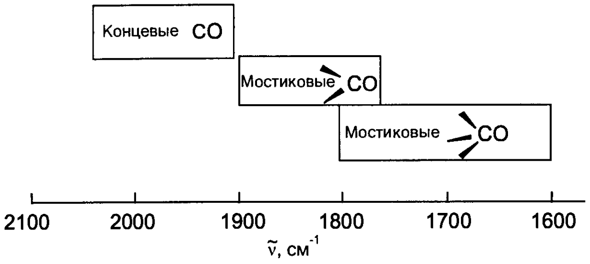
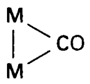
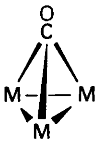


Рис. 16.2. Приблизительные области волновых чисел валентных колебаний CO в нейтральных карбонилах металлов. Отметим, что высокие волновые числа (и, соответственно, высокие частоты) находятся слева в соответствии с обычным способом регистрации ИК спектров.

лизуется на лиганды CO путем заселения π^*-орбиталей карбонила (**13**), что ослабляет связь CO.



14



15

Таблица 16.4. Влияние координации и заряда на частоту валентных колебаний CO[a)]

Соединение	ν, *см*$^{-1}$
CO(г.)	2143
$[Mn(CO)_6]^+$	2090
$Cr(CO)_6$	2000
$[V(CO)_6]^-$	1860
$[Ti(CO)_6]^{2-}$	1750

[a)] *Nakamoto K.*, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley, New York, 1997; данные для $[Ti(CO)_6]^{2-}$ из [*Frerichs S. R., Stein B. K., Ellis J. E.*, J. Amer. Chem. Soc., **109**, 5558 (1987)].

Оксид углерода — универсальный лиганд, потому что он может образовывать мостики между двумя (**14**) или тремя (**15**) атомами металла. Хотя описание связи при этом усложняется, концепция σ-донорных и π-акцепторных лигандов остается полезной. Частоты валентных колебаний CO меняются в порядке MCO > M_2CO > M_3CO (рис. 16.2), который предполагает увеличение заселенности π^*-орбиталей в молекуле CO по мере увеличения числа атомов металла.

В молекуле CO σ-орбиталь служит очень слабым донором, в то время как π^*-орбитали действуют как акцепторы.

б) Другие π-акцепторные лиганды

В металлоорганических комплексах встречается много других π-акцепторных лигандов, причем не все они содержат углерод. Наиболее важны те, что изоэлектронны с CO, их можно расположить в соответствии с возрастанием π-акцепторной силы:

$$C\equiv N^- < N\equiv N < C\equiv NR < C\equiv O < C\equiv S < N\equiv O^+$$

Частоты валентных карбонильных колебаний часто используют для оценки π-акцепторной способности других лигандов, присутствующих в комплексе. Такой подход обоснован, поскольку частоты колебаний CO уменьшаются, когда CO выступает как π-акцептор. Однако, когда другие π-акцепторы в том же комплексе соревнуются за *d*-электроны металла, они служат причиной увеличения частоты колебаний CO (рис. 16.3). Это поведение противоположно тому, которое наблюдается с донорными лигандами, вызывающими уменьшение частоты колебаний CO, так как они подают электронную плотность атому металла и, следовательно, косвенно на π^*-орбитали CO.

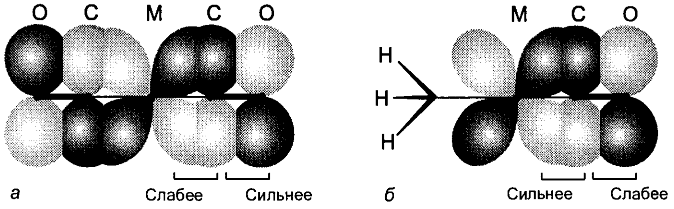
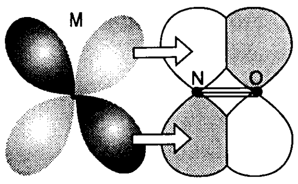
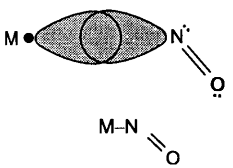


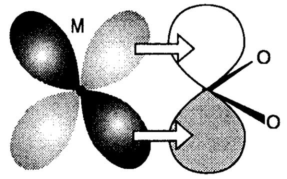
Рис. 16.3. Влияние π-связывания металл–лиганд на связи CO в карбонилах металлов. *а* — В случае невысокой электронной плотности на атоме металла его *d*-орбитали расположены ниже по энергии из-за положительного заряда на атоме металла или конкуренции с π-связывающими лигандами. При этом длина связи в CO уменьшается, а частота валентных колебаний увеличивается. *б* — Повышенная электронная плотность на атоме металла возникает при сильных σ-донорных лигандах или отрицательном заряде комплекса. Тогда π^*-орбитали CO становятся более заселенными, а связь CO — слабее. В результате длина связи CO увеличивается, а частота колебаний уменьшается.



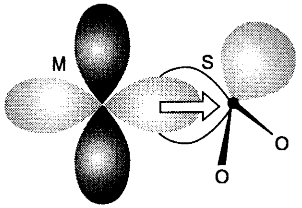
16 M–NO



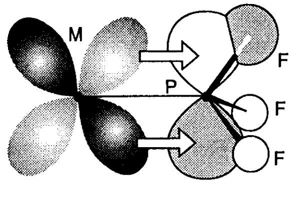
17



18



19



20

Лиганды, находящиеся на концах π-акцепторного ряда, CN^- и NO^+, существенно отличаются от CO и не всегда служат хорошими аналогами. Например, лиганд CN^- — хороший σ-донор и слабый π-акцептор и, следовательно, образует много классических вернеровских комплексов с атомами металлов в высших степенях окисления. С другой стороны, NO^+ сильно оттягивает электронную плотность. Он образует линейные связи M–NO в комплексах, в которых он присутствует как NO^+ (**16**), но когда NO приобретает дополнительный электрон и образует NO^-, связь M–NO становится уголковой (**17**). Например, в $[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl(NO))_2]^+$ угол IrNO составляет 124°. Другие лиганды в этом ряду (от N_2 до CS), как правило, присутствуют в комплексах с металлами, имеющими низкие степени окисления, и их соединения весьма похожи друг на друга.

Другая полезная точка зрения — рассматривать линейно координированный NO как нейтральный трехэлектронный лиганд. Так, два лиганда NO могут заменить три лиганда CO, сохраняя то же самое 18-электронное состояние металла. Например, тетраэдрическое нитрозильное соединение $[Cr(NO)_4]$ имеет то же число электронов, что и октаэдрическое карбонильное соединение $[Cr(CO)_6]$.

Еще два важных π-акцепторных лиганда — SO_2 и PF_3. Первый может выступать как весьма сильный π-акцепторный лиганд. Подобно NO, он может присоединяться разными способами в зависимости от числа участвующих электронов. Наиболее частый случай — плоский фрагмент $M{-}SO_2$, в котором связь осуществляется за счет донорно-акцепторного σ-взаимодействия с участием электронной пары атома серы в сочетании с π-дативным взаимодействием металл → лиганд (**18**). Другой крайний случай, когда плоскость SO_2 наклонена по отношению к связи M–S (**19**). Такой тип связи объясняется подачей электронной пары от атома металла с образованием σ-связи. В этом случае SO_2 выступает во взаимодействии с металлом как кислота Льюиса[1].

Как следует из спектроскопических данных, π-акцепторные свойства PF_3 сопоставимы с акцепторными свойствами CO. Это сходство сначала объясняли тем, что вакантные $3d$-орбитали фосфора действуют как акцепторы электронов. Однако расчеты молекулярных орбиталей для PF_3 показывают, что акцепторные орбитали являются преимущественно разрыхляющими орбиталями P–F, образованными $3p$-орбиталями фосфора (**20**), и что $3d$-орбитали играют незначительную роль. И экспериментальные данные для комплексов, и расчеты показывают, что лиганды $P(OR)_3$ несколько более слабые π-акцепторы по сравнению с PF_3. Когда присоединенные группы менее электроотрицательны, как в PH_3 и алкилфосфинах, атом фосфора становится более слабым π-акцептором, но более сильным σ-донором[2].

Частота валентных колебаний CO уменьшается, когда он выступает как π-акцептор, но более сильные π-акцепторы, присутствующие в том же комплексе, увеличивают частоту колебания CO. Донорные лиганды ответственны за уменьшение частоты колебаний CO, так как они подают электронную плотность на металл.

16.4. Синтез карбонилов

Существует два основных метода получения монометаллических карбонилов: прямое взаимодействие оксида углерода и мелкодисперсного металла и восстановление соли металла в присутствии оксида углерода под давлением. Многие полиметаллические карбонилы получают из монометаллических.

а) Прямое взаимодействие

Монд, Лангер и Квинке открыли, что прямое взаимодействие никеля и оксида углерода дает карбонил никеля $Ni(CO)_4$[3]:

$$Ni(\text{тв.}) + CO(\text{г.}) \xrightarrow{30°C,\ 1\ \text{атм}\ CO} Ni(CO)_4(\text{ж.})$$

Тетракарбонилникель(0) действительно легче всего получить этим способом.

[1] Обзор реакций SO_2 с координационными соединениями металлов, включая металлоорганические соединения, см. в [*Kubas G. J., Ryan R. R.*, Polyhedron, **1/2**, 473 (1986)].

[2] Теоретическая интерпретация связи фосфин — металл дана в [*Pacchioni G., Bagus P. S.*, Inorg. Chem., **31**, 4391 (1992)].

[3] Монд, Лангер и Квинке открыли $Ni(CO)_4$ при изучении коррозии никелевых вентилей при пропускании газа, содержащего CO. Они быстро применили свое открытие к разработке нового промышленного процесса отделения никеля от кобальта. Столетний юбилей этого важного открытия был отмечен выпуском специального тома, который посвящен развитию химии карбонилов металлов [J. Organometal. Chem., **383** (1990)].

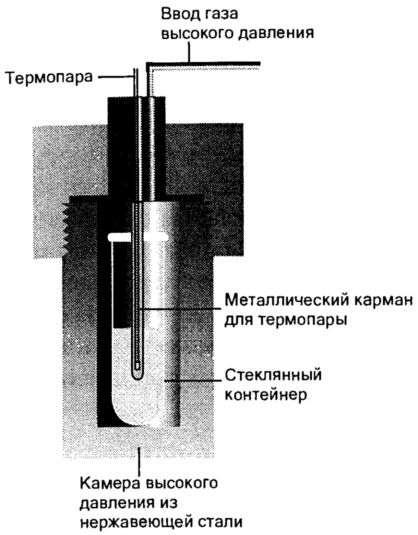


Рис. 16.4. Камера для проведения реакций при высоком давлении. Реакционная смесь находится в стеклянном контейнере.

Другие карбонилы металлов, например $Fe(CO)_5$, образуются медленнее. Тем не менее, их можно получить при высоких давлении и температуре (рис. 16.4):

$$\text{Fe(тв.)} + 5\text{CO(г.)} \xrightarrow{200°\text{C}, 200\,\text{атм}} \text{Fe(CO)}_5\text{(ж.)}$$

$$2\text{Co(тв.)} + 8\text{CO(г.)} \xrightarrow{150°\text{C}, 35\,\text{атм}} \text{Co}_2\text{(CO)}_8\text{(тв.)}$$

Некоторые карбонилы металлов образуются при прямом взаимодействии, но, как правило, для этого необходимы высокие давление и температура.

б) Восстановительное карбонилирование

Прямая реакция неприемлема для большинства остальных *d*-металлов, вместо этого обычно используют **восстановительное карбонилирование**, т. е. восстановление соли или комплекса металла в присутствии CO. Восстановители могут быть разными: от активных металлов, таких как алюминий и натрий, до алкилалюминиевых соединений, H_2 и самого CO:

$$\text{CrCl}_3\text{(тв.)} + \text{Al(тв.)} + 6\text{CO(г.)} \xrightarrow{\text{AlCl}_3, \text{бензол}} \text{AlCl}_3\text{(sol)} + \text{Cr(CO)}_6\text{(sol)}$$

$$3\text{Ru(acac)}_3\text{(sol)} + \text{H}_2\text{(г.)} + 12\text{CO(г.)} \xrightarrow{150°\text{C}, 200\,\text{атм}, \text{CH}_3\text{OH}} \text{Ru}_3\text{(CO)}_{12}\text{(sol)} + \ldots$$

$$\text{Re}_2\text{O}_7\text{(тв.)} + 17\text{CO(г.)} \xrightarrow{250°\text{C}, 350\,\text{атм}} \text{Re}_2\text{(CO)}_{10}\text{(тв.)} + 7\text{CO}_2\text{(г.)}$$

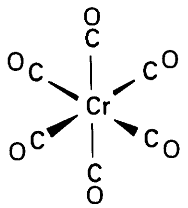
Карбонилы металлов обычно получают восстановительным карбонилированием.

16.5. Структура

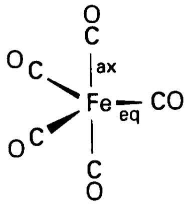
Молекулы простых карбонилов металлов обычно имеют точно установленные простые симметричные структуры, которые соответствуют максимальной удаленности лигандов CO друг от друга, подобно электронным парам в модели ОЭПВО. Так, гексакарбонилы элементов 6-й группы обладают октаэдрическим строением (**21**), пентакарбонилжелезо(0) — тригонально-бипирамидальный комплекс (**22**), а тетракарбонилникель(0) — тетраэдрический (**2**). Декакарбонилдимарганец(0) состоит из двух квадратно-пирамидальных фрагментов $Mn(CO)_5$, объединенных связью металл–металл. В одном из изомеров октакарбонилдикобальта(0) связь металл–металл дополнена мостиковыми группами CO.

Для определения строения карбонильных соединений металлов широко используется инфракрасная и ЯМР ^{13}C спектроскопия, поскольку неэквивалентным лигандам CO соответствуют отдельные сигналы. Наиболее экранированы ядра ^{13}C концевых лигандов. Спектры ЯМР обычно содержат более подробную структурную информацию, чем ИК спектры (при условии, что молекула не меняет быстро конфигурацию). Однако ИК спектры проще получить, и они особенно полезны для изучения реакций. Важнейшие валентные полосы CO наблюдаются в области 2100–1700 см$^{-1}$, в которой практически нет полос поглощения органических групп. Для определения структур важны и частоты колебаний CO (см. рис. 16.2), и число полос CO (табл. 16.5).

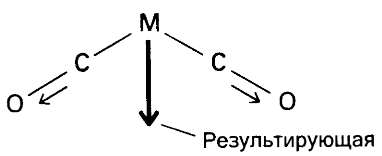
Если лиганды CO не связаны центром инверсии или осью симметрии третьего (или более высокого порядка), молекула с N лигандами CO имеет N колебательных полос поглощения CO. Так, уголковая группа OC–M–CO (только с осью симметрии второго порядка) дает две полосы поглощения в инфракрасной области, поскольку оба колебания (и симметричное (**23**), и антисим-



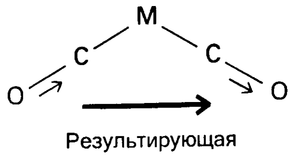
21 $Cr(CO)_6$ (O_h)



22 $Fe(CO)_5$ (D_{3h})



23



24

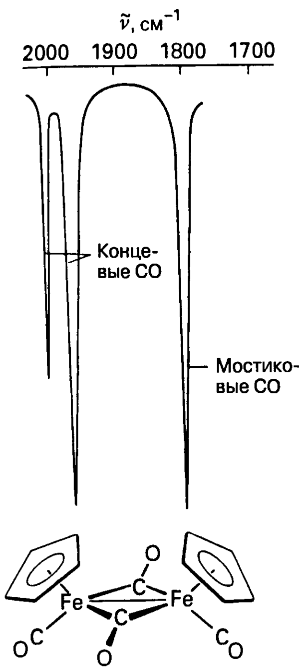


Рис. 16.5. Инфракрасный спектр $[Fe_2(\eta^5\text{-}Cp)_2(CO)_4]$. Отмечены два высокочастотных колебания концевых групп CO и низкочастотное поглощение мостиковых лигандов CO. На основании низкой симметрии комплекса можно ожидать две полосы мостиковых CO, однако наблюдается единственная полоса, потому что две мостиковые группы CO лежат почти на одной прямой.

Рис. 16.6. Инфракрасный и рамановский колебательные спектры жидкого $[Fe(CO)_5]$ в области валентных колебаний CO. Отметим, что в соответствии с табл. 16.5 только два колебания CO наблюдаются для этого комплекса с симметрией D_{3h}. Полносимметричная полоса при 2115 см$^{-1}$ отсутствует в ИК спектре, но она очень интенсивная в спектре КР, потому что правила отбора различны в этих двух случаях.

метричное (**24**)) приводят к изменению дипольного момента и, следовательно, активны в ИК спектре. Высокосимметричные молекулы имеют меньше полос поглощения, чем число лигандов CO. Так, в ИК спектре линейной группы OC–M–CO есть только одна полоса колебаний CO, потому что симметричные колебания не меняют общий электрический дипольный момент. Как показано на рис. 16.5, расположение лигандов CO в карбонильных соединениях металлов может быть более симметричным, чем точечная группа молекулы в целом, тогда наблюдается меньшее число полос, чем предсказывает точечная группа.

Инфракрасная спектроскопия также полезна для различения концевых CO (MCO) и мостиковых CO, связанных с двумя атомами металла (μ_2-CO) или с тремя (μ_3-CO). Как объяснялось ранее, частота колебаний CO тем ниже, чем больше число мостиков в структуре (см. рис. 16.2 и 16.5).

Таблица 16.5. Взаимосвязь числа полос валентных колебаний CO в ИК спектре и структуры

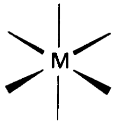
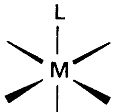
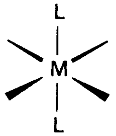
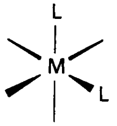
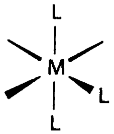
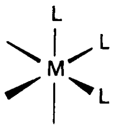
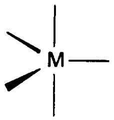
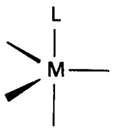
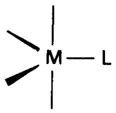
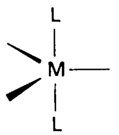
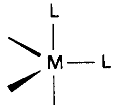
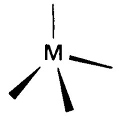
Комплекс	*Изомер*	*Структура*[а)]	*Точечная группа*	*Число полос*[б)]
$M(CO)_6$			O_h	1
$M(CO)_5L$			C_{4v}	3[в)]
$M(CO)_4L_2$	*транс*		D_{4h}	1
	цис		C_{2v}	4[г)]
$M(CO)_3L_3$	*ос*		C_{2v}	3[г)]
	гран		C_{3v}	2
$M(CO)_5$			D_{3h}	2
$M(CO)_4L$	*акс*		C_{3v}	3[д)]
	экв		C_{2v}	4

Таблица 16.5. (Продолжение)

Комплекс	*Изомер*	*Структура*[а)]	*Точечная группа*	*Число полос*[б)]
$M(CO)_3L_2$			D_{3h}	1
			C_s	3
$M(CO)_4$			T_d	1

[а)] Каждая линия связи без указания L относится к CO.

[б)] Предполагаемое число полос колебаний CO в ИК области основано на формальных правилах отбора. В некоторых случаях наблюдается меньшее число полос, что объясняется ниже.

[в)] Если четыре лиганда CO, связанных осью 4-го порядка, лежат в той же плоскости, что и атом металла, наблюдаются две полосы.

[г)] Если *транс*-лиганды CO приблизительно коллинеарны, наблюдается на одну полосу меньше.

[д)] Если три лиганда CO, связанных осью 3-го порядка, лежат приблизительно в одной плоскости, наблюдаются только две полосы.

Пример 16.3. ***Определение структуры карбонила из данных ИК спектра.***

Комплекс $[Cr(CO)_4(PPh_3)_2]$ имеет очень сильное поглощение в ИК области при частоте $1889\,см^{-1}$ и две очень слабые полосы в области колебаний CO. Какова вероятная структура этого соединения? (Волновые числа колебаний CO меньше, чем у соответствующих гексакарбонилов, потому что фосфиновые лиганды более сильные σ-доноры и более слабые π-акцепторы, чем CO.)

Ответ. Замещение в гексакарбониле может приводить к *цис*- или *транс*-конфигурации. В *цис*-изомере четыре лиганда CO находятся в низкосимметричном окружении (C_{2v}), поэтому в ИК спектре должны наблюдаться четыре полосы (табл. 16.5). В *транс*-изомере четыре лиганда CO расположены в виде квадрата (D_{4h}), поэтому возможна только одна полоса поглощения (табл. 16.5). Приведенные данные свидетельствуют о *транс*-строении комплекса, слабые полосы, вероятно, связаны с незначительным искажением симметрии D_{4h}, вносимым лигандами PPh_3.

Вопрос 16.3. В ИК спектре $[Ni_2(\eta^5\text{-}Cp)_2(CO)_2]$ имеется две полосы валентных колебаний CO: сильная при $1857\,см^{-1}$ и слабая при $1897\,см^{-1}$. Содержит этот комплекс мостиковые лиганды или концевые (или и те и другие)? (Замещение лигандов CO на лиганды $\eta^5\text{-}C_5H_5$ приводит к малому сдвигу частот колебаний для концевых CO.)

Когда молекула претерпевает структурные изменения быстрее, чем технически способен зафиксировать метод, в спектре ЯМР наблюдается усредненный сигнал. Это явление весьма распространено в спектрах ЯМР металлоорганических соединений, но не наблюдается ни в ИК, ни в КР спектрах. Например, для $[Fe(CO)_5]$ спектр ЯМР содержит единственную линию с $\delta = 210$, в то время как ИК и КР спектры согласуются с тригонально-бипирамидальной структурой (рис. 16.6). Другие случаи, когда спектры ЯМР подтверждают стерическую нежесткость, встретятся при обсуждении циклических полиеновых лигандов и кластерных карбонилов металлов.

Молекулы простейших карбонилов металлов имеют строго установленное симметричное строение с максимальным удалением лигандов CO друг от друга, подобно электронным парам в модели ОЭПВО.

16.6. Свойства и реакции

Карбонилы железа и никеля жидкие при комнатной температуре и нормальном давлении, но все остальные карбонилы твердые. Все моноядерные карбонилы достаточно летучи; давление их паров при комнатной температуре составляет от 350 торр для тетракарбонилникеля(0) до 0,1 торр для гексакарбонилвольфрама(0). Высокая летучесть $Ni(CO)_4$ в сочетании с его крайне высокой токсичностью требуют особой осторожности при работе с ним. Хотя другие карбонилы, по-видимому, менее токсичны, их также нельзя вдыхать и следует остерегаться их попадания на кожу.

Все моноядерные и многие полиядерные карбонилы растворимы в углеводородных растворителях, так как они неполярны. Наиболее поразительное исключение среди обычных карбонилов — нонакарбонилдижелезо(0) $[Fe_2(CO)_9]$, имеющий очень низкое давление паров и нерастворимый в растворителях, с которыми не реагирует. Напротив, $[Mn_2(CO)_{10}]$ и $[Co_2(CO)_8]$ растворимы в углеводородах и легко сублимируют.

Большинство моноядерных карбонилов бесцветны или слабо окрашены. Полиядерные карбонилы окрашены, причем интенсивность окраски увеличивается с увеличением числа атомов металла. Например, пентакарбонилжелезо(0) — жидкость светло-соломенного цвета, нонакарбонилдижелезо(0) образует золотисто-желтые чешуйки, а додекакарбонилтрижелезо(0) — темно-зеленое соединение, которое в твердом состоянии кажется черным. Окраска полиядерных карбонилов определяется электронными переходами между орбиталями, которые локализованы, главным образом, на каркасе из атомов металла.

Основные реакции металлов в составе простейших карбонилов — это замещение, конденсация в кластеры, восстановление и окисление. В некоторых случаях лиганд CO сам является объектом атаки нуклеофилами или электрофилами.

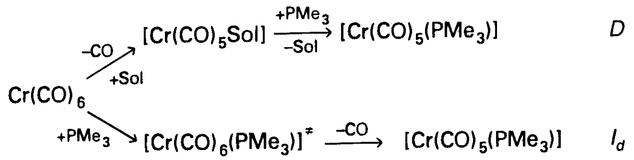
Все моноядерные карбонилы летучи; все моноядерные и многие полиядерные карбонилы растворимы в углеводородных растворителях; полиядерные карбонилы окрашены. Основные реакции перечислены выше.

а) Реакции замещения

Реакции замещения обеспечивают получение металлоорганических соединений, содержащих различные лиганды. Простейшие примеры включают замещение CO другими донорами электронной пары, например фосфинами. Изучение скорости замещения CO алкилфосфинами и другими лигандами в $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ и гексакарбонилах металлов группы хрома указывает, что процесс протекает по диссоциативному механизму (D или I_d, разд. 14.2). В случае D механизма образуется интермедиат с меньшим координационным числом или, что более вероятно, сольватированный интермедиат типа $[Cr(CO)_5(thf)]$. Этот интермедиат затем объединяется с входящей группой в бимолекулярном процессе[1]:

$$Cr(CO)_6 + Sol \rightleftharpoons Cr(CO)_5(Sol) + CO$$
$$Cr(CO)_5(Sol) + PR_3 \longrightarrow Cr(CO)_5PR_3 + Sol$$

В соответствии с этой интерпретацией сольватированные карбонилы металлов были обнаружены с помощью ИК спектроскопии в продуктах фотолиза карбонилов металлов в полярных растворителях типа ТГФ. Подтверждением I_d механизма служит тот факт, что законы скорости для реакций сильных нуклеофилов при высоких концентрациях с карбонилами элементов 6-й группы соответствуют реакции второго порядка. Таким образом, предполагаемые направления реакции следующие:



Потеря первой группы CO для $Ni(CO)_4$ происходит легко, и замещение протекает быстро при комнатной температуре. В карбонилах элементов 6-й группы лиганды CO связаны намного прочнее и для отщепления CO требуется термическое или фотохимическое инициирование. Например, замещение CO ацетонитрилом CH_3CN проводят при кипячении в ацетонитриле, используя поток азота для удаления оксида углерода и, таким образом, обеспечивая полноту протекания реакции. Для проведения процесса фотолиза моноядерных карбонилов (которые не поглощают заметно в видимой области) используют ближнее УФ излучение в аппаратуре, показанной на рис. 16.7. Как и в случае термически инициируемых процессов, существуют веские доказательства, что реакции фотоинициируемого замещения протекают через образование лабильного промежуточного комплекса с растворителем (Sol), который потом замещается входящей группой:

$$Cr(CO)_6 \xrightarrow{h\nu,-CO,+Sol} [Cr(CO)_5(Sol)] \xrightarrow{+L,-Sol} Cr(CO)_5L$$

[1] Sol обозначает молекулу растворителя.

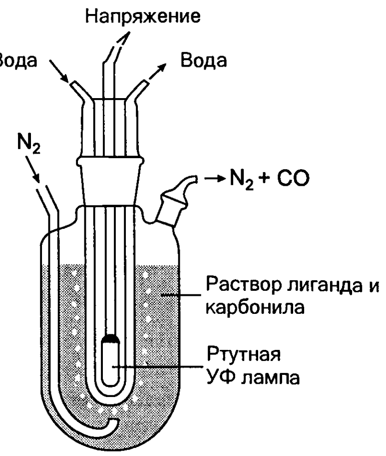


Рис. 16.7. Аппаратура для фотохимического замещения лигандов в карбонилах металлов.

> Реакции замещения обеспечивают получение металлоорганических соединений, содержащих различные лиганды.

б) Влияние стерического отталкивания

Как и в реакциях обычных комплексов, можно ожидать, что стерические затруднения между лигандами будут ускорять диссоциативные процессы и замедлять ассоциативные процессы (разд. 14.2). Степень отталкивания лигандов друг от друга может быть выражена коническим углом, определенным с помощью объемных моделей (рис. 14.6 и табл. 14.7). Лиганды с большим коническим углом испытывают значительное стерическое отталкивание друг от друга, когда располагаются вокруг атома металла.

Как конический угол лиганда влияет на константу равновесия связывания лигандов, можно увидеть при рассмотрении констант диссоциации комплексов $[Ni(PR_3)_4]$ (табл. 16.6). Эти комплексы слабо диссоциированы в растворе, если фосфиновый лиганд достаточно компактный, как PMe_3 с коническим уг-

Таблица 16.6. Конические углы θ и константы диссоциации $K_{дисс}$ для некоторых комплексов Ni[a]

L	θ, *градусы*	$K_{дисс}$
$P(CH_3)_3$	118	$< 10^{-9}$
$P(C_2H_5)_3$	137	$1,2 \cdot 10^{-5}$
$P(CH_3)Ph_2$	136	$5,0 \cdot 10^{-2}$
PPh_3	145	Большая
$P(t\text{-}Bu)_3$	182	Большая

[a] Данные для процесса $NiL_4 \rightleftharpoons NiL_3 + L$ (в бензоле, при 25 °C) [*Tolman C. A.*, Chem. Rev., **77**, 313 (1977)].

лом 118°. Однако такие комплексы, как $[Ni\{P(^tBu)_3\}_4]$, где конический угол чрезвычайно велик (182°), сильно диссоциированы. Лиганд $P(^tBu)_3$ настолько объемен, что можно выделить 14-электронный комплекс $[Pt(P(^tBu)_3)_2]$.

> Стерическое отталкивание между лигандами увеличивает скорость диссоциативных процессов и уменьшает скорость ассоциативных процессов.

Пример 16.4. ***Получение замещенных карбонилов металлов.***

Исходя из MoO_3 как источника молибдена, CO и PPh_3 как источников лигандов и других реагентов по вашему выбору, напишите уравнения реакций и условия их проведения для синтеза $Mo(CO)_5PPh_3$.

Ответ. Стандартный путь синтеза — получение $Mo(CO)_6$ и затем лигандное замещение. Восстановительное карбонилирование MoO_3 можно осуществить, используя $Al(CH_2CH_3)_3$ как восстановитель, в присутствии оксида углерода под давлением. Температура и давление, требуемые для этой реакции, меньше, чем для прямого взаимодействия молибдена и оксида углерода.

$$MoO_3 + Al(CH_2CH_3)_3 + 6CO \xrightarrow{50\,\text{атм},150^\circ\text{C},\text{гептан}} Mo(CO)_6$$

$$+ \text{продукты окисления} Al(C_2H_5)_3$$

Последующее замещение может быть выполнено фотохимически с использованием аппаратуры, приведенной на рис. 16.7.

$$Mo(CO)_6 + PPh_3 \xrightarrow{\text{ТГФ},h\nu} Mo(CO)_5PPh_3 + CO$$

Протекание реакции можно контролировать по данным ИК спектроскопии в области валентных колебаний CO, используя малые количества вещества из реакционного сосуда.

Вопрос 16.4. Необходимо получить высокозамещенный комплекс $[Mo(CO)_3L_3]$. Какой лиганд — $P(CH_3)_3$ или $P(^tBu)_3$ — следует предпочесть? Обоснуйте ваш выбор.

в) Влияние электронной структуры на замещение CO

Многочисленные исследования реакций замещения CO в простых карбонильных комплексах дали возможность выявить закономерности в механизмах и скоростях[1)].

18-Электронные карбонилы металлов обычно подвергаются диссоциативно активируемым реакциям замещения. Как было показано в разд. 14.2, для этого класса реакций характерна малая чувствительность скорости реакции к природе входящей группы. Диссоциативная активация 18-электронных комплексов более благоприятна, потому что альтернативная ассоциативная активация требует образования энергетически невыгодного 20-электронного активированного комплекса.

Скорости замещения 16-электронных комплексов чувствительны к природе и концентрации входящей группы, что указывает на ассоциативную активацию. Например, реакция $[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl]$ с триэтилфосфином ассоциативно активируемая. Как и в случае вернеровских координационных соединений,

[1)] Содержательная статья, развивающая основные принципы [*Basolo F.*, Inorg. Chim. Acta, **50**, 65 (1981)].

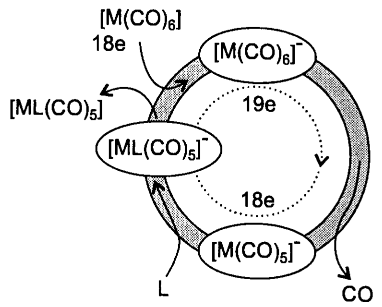


Рис. 16.8. Схема замещения CO, катализируемого переносом электрона. После добавления малого количества восстановительного инициатора цикл продолжается до тех пор, пока не закончится $[M(CO)_6]$ или L.

16-электронные металлоорганические соединения подвергаются ассоциативно активируемому замещению, потому что 18-электронный активированный комплекс энергетически более выгоден, чем 14-электронный, который соответствовал бы диссоциативной активации.

Хотя эти обобщения применимы для широкого круга реакций, наблюдаются некоторые исключения, особенно в присутствии лигандов циклопентадиенил и нитрозил. В этих случаях найдены доказательства ассоциативно активируемого замещения даже для 18-электронных комплексов. Обычное объяснение состоит в том, что NO может переходить из состояния трехэлектронного донора, когда фрагмент M—NO линейный (как в **16**), в состояние одноэлектронного донора, когда фрагмент уголковый, тогда два электрона можно считать локализованными на NO (как в **17**). Подобным образом, пятиэлектронный донор η^5-Cp может сдвинуться относительно атома металла и стать трехэлектронным донором η^3-Cp. В этом случае только три атома углерода лиганда C_5H_5 взаимодействуют с металлом, два оставшихся электрона образуют обычную связь C=C и не используются металлом (**25**), относительно обедненный электронами центральный атом становится восприимчивым к замещению.

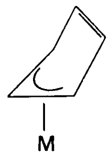
Общая закономерность состоит в том, что скорость замещения CO в шестикоординационных карбонилах часто уменьшается, по мере того как более сильные основные лиганды замещают CO, и два или три алкилфосфиновых лиганда нередко являются пределом замещения. С объемными фосфиновыми лигандами дальнейшее замещение может быть термодинамически невыгодно из-за лигандного отталкивания. Увеличение электронной плотности на атоме металла, которое возникает при замещении π-акцепторных лигандов на донорные лиганды, приводит к усилению связи остающихся лигандов CO и снижению скорости диссоциативного замещения. Донорный характер лигандов P(III), судя по легкости протонирования и другим данным, увеличивается в ряду[1)]

$$PF_3 \ll P(OAr)_3 < P(OR)_3 < PAr_3 < PR_3$$

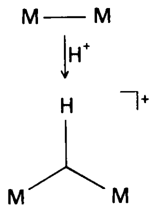
где Ar — арил, R — алкил.

Объяснение влияния σ-донорных лигандов на связывание CO состоит в том, что увеличение электронной плотности, вносимое фосфином, ведет к усилению обратного (дативного) π-связывания остающихся лигандов CO и, следова-

[1)] Обсуждение различных измерений основности фосфинов см. в [*Bush R. C.*, *Angelici R. J.*, Inorg. Chem., **27**, 681 (1988)].



25



26

тельно, к упрочению связи M—CO. Эта более прочная связь M—C уменьшает склонность CO покидать металл и, следовательно, уменьшает скорость диссоциативного замещения. В некоторых случаях эти эффекты связывания могут вести к увеличению термодинамической устойчивости карбонила металла по отношению к продуктам его замещения.

Было найдено, что для некоторых карбонилов металлов замещение CO катализируется процессами электронного переноса, при которых образуются анион- или катион-радикалы и неблагоприятно изменяется число валентных электронов. Типичный процесс такого типа показан на рис. 16.8. Как видно из рисунка, решающее значение имеют лабильность CO в 19-электронном анион-радикале и меньший потенциал восстановления для продукта замещения фосфином, чем для исходного карбонила металла. Аналогичным образом, редкие 19- и 17-электронные соединения металлов лабильны по отношению к замещению.

18-Электронные карбонилы металлов, как правило, претерпевают диссоциативно активируемые реакции замещения, а 16-электронные соединения — ассоциативно активируемые.

г) Восстановление до карбонильных анионов

Большинство карбонилов металлов могут быть восстановлены до карбонилметаллат-анионов. В монометаллических карбонилах двухэлектронное восстановление обычно сопровождается потерей двухэлектронного донора, лиганда CO:

$$Fe(CO)_5 \xrightarrow{Na, ТГФ} [Fe(CO)_4]^{2-} + CO$$

Карбонилметаллат-анион содержит железо в степени окисления −2 и быстро окисляется на воздухе. То, что значительный отрицательный заряд делокализован на лигандах CO, подтверждается низкими частотами валентных колебаний CO в ИК спектре, соответствующими приблизительно 1730 $см^{-1}$. Полиядерные карбонилы, содержащие связи M—M, обычно расщепляются при действии сильных восстановителей. Вновь выполняется правило 18 электронов, в результате образуется моноядерный однозарядный карбонил:

$$2Na + (OC)_5Mn{-}Mn(CO)_5 \xrightarrow{ТГФ} 2Na^+[Mn(CO)_5]^-$$

Некоторые карбонилы металлов диспропорционируют в присутствии сильноосновных лигандов, образуя комплексный катион и карбонильный анион. Главная движущая сила этой реакции — устойчивость катиона металла, который окружен сильноосновными лигандами. Октакарбонилдикобальт(0) очень чувствителен к этому типу реакций, когда взаимодействует с такими сильными основаниями Льюиса, как пиридин (py):

$$3Co_2^{(0)}(CO)_8 + 12py \rightarrow 2[Co^{(+2)}(py)_6][Co^{(-1)}(CO)_4]_2 + 8CO$$

В присутствии сильноосновного лиганда OH^- возможно также окисление лиганда CO с одновременным восстановлением металла:

$$3Fe^{(0)}(CO)_5 + 4OH^- \rightarrow [Fe_3^{(-2/3)}(CO)_{11}]^{2-} + CO_3^{2-} + 2H_2O + 3CO$$

Большинство карбонилов металлов можно восстановить до карбонилметаллат-анионов. Некоторые карбонилы металлов диспропорционируют в присутствии сильноосновных лигандов, образуя комплексный катион и карбонилметаллат-анион.

д) Реакции протонирования

Многие металлоорганические соединения можно протонировать по центральному атому металла. Карбонилметаллат-анионы дают много примеров такой основности:

$$[Mn(CO)_5]^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow HMn(CO)_5(тв.)$$

Сродство карбонилметаллат-анионов к протону изменяется в широких пределах (табл. 16.7). Видно, что чем более отрицателен анион, тем выше его основность по Брёнстеду и, с другой стороны, меньше кислотность его сопряженной кислоты (карбонилгидрида металла).

Таблица 16.7. Константы кислотности для гидридов *d*-металлов в ацетонитриле при 25 °C [a]

Гидрид	pK_a *(MH)*	*Гидрид*	pK_a *(MH)*
$HCo(CO)_4$	8,3	$HCp^*Mo(CO)_3$	17,1
$HCo(CO_3P(OPh)_3$	11,3	$H_2Ru(CO)_4$	18,7
$H_2Fe(CO)_4$	11,4	$HCpFe(CO)_2$	19,4
$HCpCr(CO)_3$	13,3	$HCpRu(CO)_2$	20,2
$HCpMo(CO)_3$	13,9	$H_2Os(CO)_4$	20,8
$HMo(CO)_5$	15,1	$HRe(CO)_5$	21,1
$HCo(CO)_3PPh_3$	15,4	$HCp^*Fe(CO)_2$	26,3
$HCpW(CO)_3$	16,1	$HCpW(CO)_2(PMe_3)$	26,6

[a] *Moore E. J., Sullivan J. M., Norton J. R.*, J. Amer. Chem. Soc., **108**, 2257 (1986).
Cp* — лиганд пентаметилциклопентадиенил C_5Me_5.

Комплексы элементов *d*-блока, содержащие связь M–H, часто называют просто гидридами. Это название отражает предполагаемую степень окисления −1 для атома водорода, присоединенного к атому металла. Однако большинство карбонилгидридов металлов правой части *d*-блока проявляют свойства кислот Брёнстеда. Брёнстедовская кислотность карбонилгидридов — это отражение π-акцепторной силы лигандов CO, которые стабилизируют сопряженное основание. Так, $[CoH(CO)_4]$ проявляет свойства кислоты, в то время как $[CoH(PMe_3)_4]$ — нет. Это поведение еще раз подчеркивает формальность степеней окисления. В противоположность водородным соединениям элементов *p*-блока, брёнстедовская кислотность M–H-соединений элементов *d*-блока уменьшается вниз по группе.

Нейтральные карбонилы металлов (такие, как пентакарбонилжелезо(0)) можно протонировать в отсутствие воздуха концентрированной кислотой. Соединения, содержащие связь металл–металл, протонируются даже легче. Брёнстедовскую основность атомов металла со степенью окисления 0 объясняют наличием несвязывающих *d*-электронов. Подобным образом склонность к протонированию связей металл–металл можно объяснить превращением связи M–M в M–H–M (**26**). Характерная особенность металлоорганических гидридов элементов групп с 6-й по 10-ю — появление сильноэкранированного сигнала в спектре ЯМР ^{1}H (δ от −8 до −60); водородный сигнал существенно более экранирован, чем в большинстве других случаев (см. дополнительную информацию 2).

Гидриды металлов играют важную роль в неорганической химии, но не все они могут быть получены протонированием. Например, в разд. 8.3 уже встречались комплексы, в которых η^2-H_2 координирован к атому металла. Даже в тех случаях, когда H_2 присоединяется к металлу, образуя традиционный комплекс H–M–H, в промежуточном комплексе, скорее всего, водород связан по типу η^2-H_2. Присоединение H_2 к металлическим комплексам обсуждается в разд. 16.7, а роль водородных комплексов в гомогенном катализе — в разд. 17.4.

Основность металлов используется в синтезах широкого ряда металлоорганических соединений. Например, алкильные или ацильные группы можно присоединить к атому металла в реакции алкил- или ацилгалогенида с карбонилметаллат-анионом:

$$[Mn(CO)_5]^- + CH_3I \longrightarrow [Mn(CH_3)(CO)_5] + I^-$$

$$[Co(CO)_4]^- + CH_3COI \longrightarrow [Co(COCH_3)(CO)_4] + I^-$$

Подобные реакции с металлоорганическими галогенидами используют для образования связей M–M:

$$[Mn(CO)_5]^- + ReBr(CO)_5 \longrightarrow (OC)_5Mn{-}Re(CO)_5 + Br^-$$

Большинство металлоорганических соединений можно протонировать по центральному атому металла; более высокозаряженные анионы являются более сильными основаниями Брёнстеда, и, следовательно, более слабыми кислотами будут их сопряженные кислоты.

е) Реакции окисления с образованием карбонилгалогенидов металлов

Карбонилы металлов способны к окислению на воздухе. Неконтролируемое окисление приводит к оксиду металла и CO или CO_2, намного интереснее в металлоорганической химии контролируемые реакции, которые открывают путь к металлоорганическим галогенидам. Одна из простейших реакций — окислительный разрыв связи M–M:

$$(OC)_5Mn^{(0)}{-}Mn^{(0)}(CO)_5 + Br_2 \rightarrow 2Mn^{(+1)}Br(CO)_5$$

В соответствии с уменьшением электронной плотности на атоме металла, когда к нему присоединяется атом галогена, частоты колебаний CO в продукте существенно выше, чем в $[Mn_2(CO)_{10}]$.

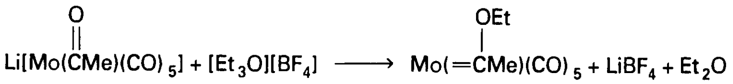
Карбонилы металлов способны к окислению на воздухе; связь металл–металл подвергается окислительному разрыву.

ж) Реакции карбонильных лигандов

Углеродный атом в CO чувствителен к атаке нуклеофилами, если он присоединен к атому металла, не обладающему большим числом электронов. Так, концевая карбонильная группа с высокими частотами колебаний CO доступна для атаки нуклеофилами. В нейтральных или катионных карбонилах металлов *d*-электроны практически не делокализованы на карбонильный атом углерода, поэтому он может быть атакован электроноизбыточными реагентами. Например, сильные нуклеофилы (такие, как метиллитий, разд. 15.3) атакуют CO во многих нейтральных карбонильных соединениях:

$$\frac{1}{4}Li_4(CH_3)_4 + Mo(CO)_6 \longrightarrow Li[Mo(COCH_3)(CO)_5]$$

Образующийся анионный карбен взаимодействует с карбкатионными реагентами, давая устойчивый и легко выделяемый нейтральный продукт:



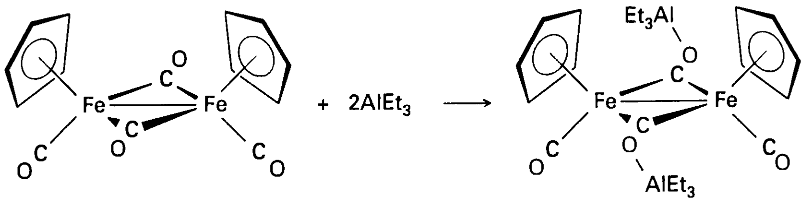
Соединения такого типа с непосредственной связью M=C часто называют **карбенами Фишера**, потому что они были открыты в лаборатории Е. О. Фишера. Атака нуклеофила на углеродный атом также важна для механизма диссоциации карбонилов металлов под действием гидроксидов:

$$[(OC)_nM(CO)] + OH^- \longrightarrow [(OC)_nM(COOH)]^-$$

$$\xrightarrow{3OH^-} [M(CO)_n]^{2-} + CO_3^{2-} + 2H_2O$$

В карбонилах металлов с большим числом электронов значительная часть электронной плотности делокализована на лиганды CO. В результате в некоторых случаях кислородный атом лигандов CO доступен для атаки электрофилами. ИК спектроскопия дает указания, когда можно ожидать этот тип реакции, поскольку низкие частоты колебаний CO свидетельствуют об обратной

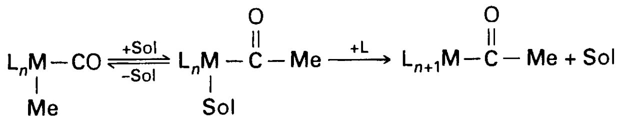
(дативной) подаче электронов на лиганды CO и, следовательно, заметной электронной плотности на атоме кислорода. Так, мостиковые карбонилы особенно чувствительны к атаке на атом O:



27

Присоединение электрофила к атому кислорода лиганда CO, как в (**27**), способствует реакции внедрения и реакции разрыва связи C–O[1].

Некоторые алкилзамещенные карбонилы металлов претерпевают реакции **миграционного внедрения**, в которых алкильный лиганд и CO превращаются в ацильный лиганд –(CO)R. Как обсуждалось в разд. 14.11, существуют надежные доказательства того, что в реакции $[Mn(CH_3)(CO)_5]$ сначала происходит миграция группы CH_3 к CO, при этом образуется в низкой концентрации ацильное соединение с координированным растворителем. Промежуточное соединение затем приобретает лиганд, что приводит к нелабильному ацильному продукту:



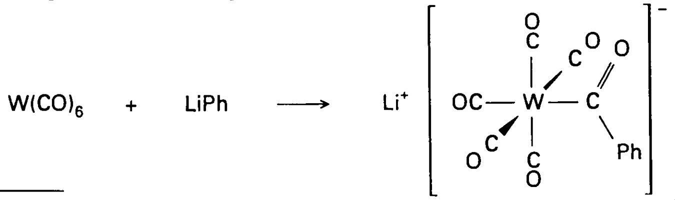
Значение этой реакции в каталитических процессах станет ясно в разд. 17.3 и 17.4.

Углеродный атом CO чувствителен к атаке нуклеофилами, если эта группа присоединена к атому металла с небольшим числом электронов; кислородный атом группы CO чувствителен к атаке электрофилами, если атом металла располагает большим числом электронов.

Пример 16.5. ***Превращение CO в кабеновый и ацильный лиганды.***

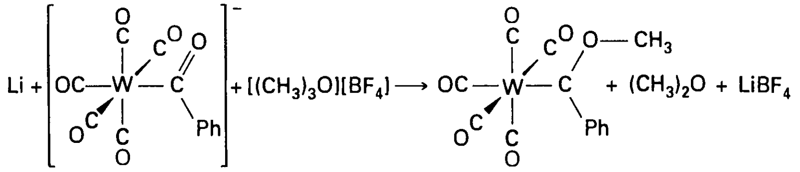
Предложите последовательность реакций для образования $W(CO)_5(C(OCH_3)Ph)$, исходя из гексакарбонилвольфрама(0) и других реактивов по вашему выбору.

Ответ. Как и в карбонилах других элементов 6-й группы, лиганды CO в гексакарбонилвольфраме(0) чувствительны к атаке нуклеофилами, и реакция с фениллитием даст C-фенильный интермедиат:



[1] Эта и другие реакции C- и O-связанных карбонилов металлов описаны в [*Horwitz C. P., Shriver D. F.*, Adv. Organometal. Chem., **23**, 219 (1984)].

Анион можно затем алкилировать по кислородному атому лиганда CO электрофилом:



Вопрос 16.5. Предложите способ синтеза $[Mn(CO)_4(PPh_3)(COCH_3)]$, исходя из $[Mn_2(CO)_{10}]$, PPh_3, Na и CH_3I.

ДРУГИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

С середины 1950-х гг. было синтезировано и исследовано большое число комплексных соединений элементов *d*-блока, содержащих углеводородные лиганды. В этом разделе обсуждаются основные структуры, связь и реакции этих соединений, в гл. 17 это обсуждение будет продолжено в связи с проблемами катализа.

16.7. Водород и цепочечные углеводородные лиганды

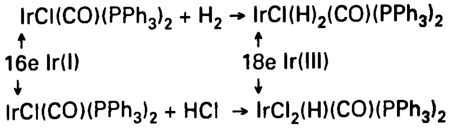
Анализируя примеры, обсуждающиеся в данном разделе, полезно держать перед глазами табл. 16.1, в которой указано число электронов, подаваемых на металл органическими лигандами.

а) Водород

Одноэлектронный лиганд H играет важную роль в металлоорганической химии. Уже было показано, как образуется связь M–H при протонировании нейтральных или анионных карбонилов металлов (разд. 16.6); в некоторых случаях подобные реакции дают устойчивые продукты и с другими металлоорганическими соединениями. Например, ферроцен может быть протонирован в сильной кислоте с образованием связи Fe–H. Поскольку неметаллическим лигандам (как H или галогениды) приписывается отрицательная степень окисления, реакции протонирования приводят к изменению степени окисления металла:

$$Cp_2Fe^{(+2)} + HBF_4 \rightarrow [Cp_2Fe^{(+4)}{-}H]^+[BF_4]^-$$

Один из наиболее интересных и важных методов введения водорода в металлические комплексы — окислительное присоединение (разд. 8.3). В этих реакциях молекулы XY присоединяются к 16-электронным комплексам $[ML_4]$ с разрывом связи X–Y и образованием $[M(X)(Y)L_4]$. Так, присоединение H_2 или HX к 16-электронному комплексу дает 18-электронный гидридный комплекс:



Верхняя реакция, вероятно, протекает через промежуточный диводородный комплекс с типом связи η^2-H_2.

> Связь M–H образуется при протонировании нейтральных и анионных карбонилов металлов и при окислительном присоединении.

б) Алкильные лиганды

Алкильный лиганд образует одинарную связь M–C, при этом алкильная группа выступает как одноэлектронный моногапто-лиганд. Известно много таких соединений, но они менее характерны для элементов d-блока по сравнению с элементами s - и p-блоков. Эта разница может быть отчасти результатом невысокой прочности связи M–C (табл. 16.8). Огромное значение имеют кинетически благоприятные реакции, такие, как β-элиминирование водорода, внедрение CO и восстановительное элиминирование, которые ведут к превращению алкильных лигандов в другие группы.

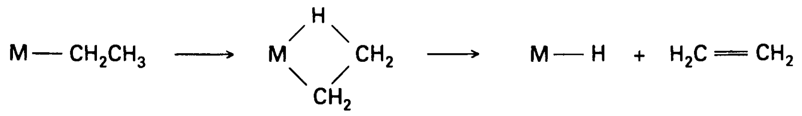
Таблица 16.8. Энтальпии диссоциации связей

	B, кДж/моль
$(OC)_5Mn-CH_2Ph$	87
$(OC)_5Mn-Mn(CO)_5$	94
$(OC)_5Mn-CH_3$	153
$(OC)_5Mn-H$	213

Как уже обсуждалось в разд. 15.6, в реакции β-элиминирования водорода атом H β-углеродного атома алкильной группы переходит на атом металла и выделяется алкен:

$$[L_nM(CH_2CH_3)] \rightarrow [L_nMH] + H_2C{=}CH_2$$

В гл. 17 будет рассмотрена обратная реакция, т. е. внедрение алкена по связи M–H. Полагают, что обе реакции протекают через циклический интермедиат, включающий (3c–2e)-связь M–H–C — так называемое **агостическое взаимодействие**[1]:



Поскольку β-элиминирование водорода невозможно, если нет атомов водорода на β-углеродном атоме (или нет самого β-углеродного атома), лиганды бензил

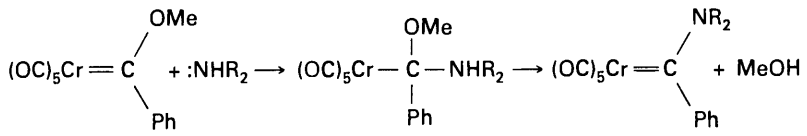
[1] Эти агостические взаимодействия могут быть определены спектроскопически или дифракционными методами, они часто предполагаются в механизмах реакций металлоорганических соединений, см. [*Brookhart M., Green M. L. H.*, J. Organometal. Chem., **205**, 395 (1983); *Schulz A. J., et al.*, Science, **220**, 197 (1983)].

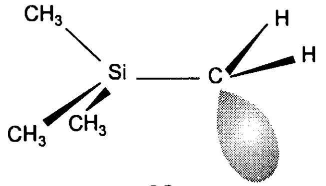
($CH_2(C_6H_5)$) и триметилсилилметил ($CH_2Si(CH_3)_3$) (**28**) более устойчивы, чем этильные лиганды. Аналогично, отсутствие β-водородных атомов в метильной группе объясняет бо́льшую устойчивость комплексов, содержащих метильные лиганды, по сравнению с этильными комплексами. Реакции β-элиминирования водорода также известны для некоторых металлоорганических соединений элементов p-блока, особенно для алкилалюминиевых соединений (разд. 15.11).

> Алкильные соединения металлов подвергаются β-элиминированию водорода, внедрению CO и восстановительному элиминированию, которые ведут к превращению алкильных лигандов в другие группы.

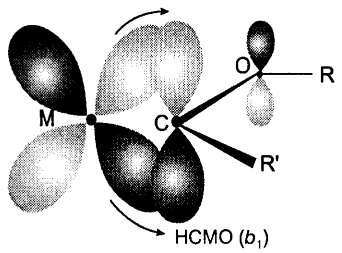
в) Алкилиденовые лиганды

Метилиденовые группы CH_2, CHR, CR_2 относятся к двухэлектронным моногапто-лигандам, которые образуют двойную связь M=C, как в карбенах Фишера (**29**), (**30**). Фишеровские карбены могут быть атакованы нуклеофилами по углеродному атому. Например, действие аминов на электрофильный углеродный атом карбена Фишера приводит к замещению группы –OR с образованием нового карбенового лиганда[1]:

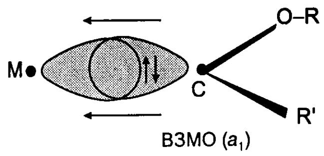




28



29



30

Реакции такого типа используют для синтеза широкого ряда карбенов Фишера, которые образуют металлы второй половины d-блока. Электрофильность атома C, связанного с атомом металла в этих карбенах, объясняют существенной

[1] *Fischer E. O.*, Adv. Organometal. Chem., **14**, 1 (1976).

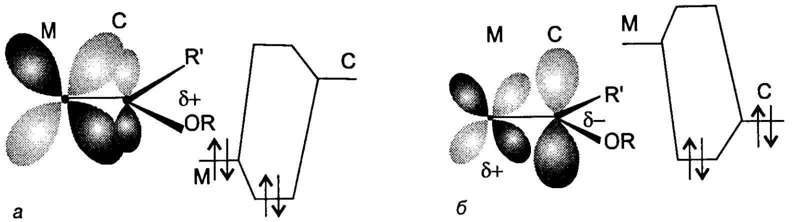
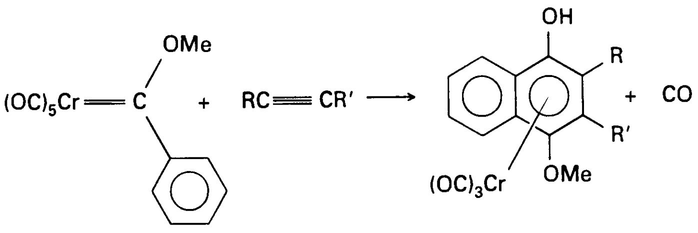


Рис. 16.9. В карбене Фишера вакантные p_z-орбитали CR′(OR) выше по энергии, чем $d\pi$-орбитали металла, поэтому π-электронная плотность в основном сконцентрирована на атоме металла, а углеродный атом карбена электрофилен (*а*). Для карбена Шрока p_z-орбитали CR_2 ниже по энергии, чем $d\pi$-орбитали, поэтому π-электронная плотность сконцентрирована на атоме углерода, и он, следовательно, нуклеофилен (*б*).

электроотрицательностью металлов второй половины d-блока. Соответствующее объяснение в рамках метода молекулярных орбиталей (рис. 16.9) состоит в том, что для металлов второй половины d-блока $d\pi$-орбитали ниже по энергии, чем p-орбитали углерода. В результате электронная плотность нижней по энергии π-орбитали в большей степени находится на атоме металла, который и становится объектом атаки электрофилов. Напротив, свободные π-орбитали главным образом локализованы на атоме С, который, соответственно, чувствителен к атаке нуклеофилами.

Реакции карбенов Фишера с алкинами находят широкое применение в органическом синтезе[1)]. Например, нафтильные соединения можно синтезировать взаимодействием метоксифенильного фишеровского карбена с алкином:



Десять атомов нафталиновых колец образуются из лиганда СО (один атом), карбенового лиганда (семь атомов) и этина (два атома). Хром можно удалить из органического продукта мягким окислением.

Металлы левой части d-блока образуют другую серию метилиденовых соединений (в дополнение к карбенам Фишера, которые образуются в основном металлами правой части d-блока). Эти соединения были названы **карбенами Шрока**[2)]. Химия и спектроскопия карбенов Шрока показывают, что связь M=C поляризована так, что отрицательный заряд размещается на углерод-

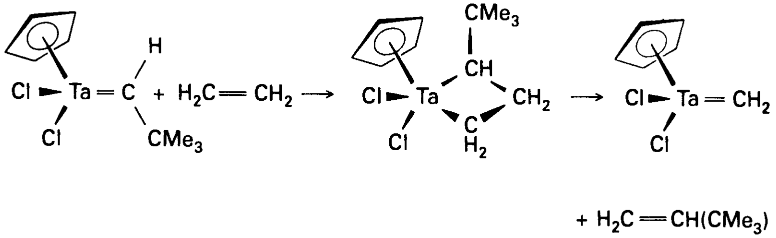
[1)] *Dotz K. H.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **23**, 587 (1984).

[2)] Алкилиденовые комплексы ниобия и тантала [*Schrock R. R.*, Acc. Chem. Res., **12**, 98 (1984)].

ном атоме, связанном с металлом. Эта полярность согласуется с низкой электроотрицательностью атомов металлов левой части d-блока. Химическим доказательством высокой электронной плотности на углеродном атоме служит реакция с таким электрофилом, как Me_3SiBr:

$$Cp_2Ti(CH_2)Me + Me_3SiBr \rightarrow [Cp_2Ti(CH_2SiMe_3)Me]^+ + Br^-$$

Интересная реакция карбенов Шрока — **реакция алкенового обмена**:

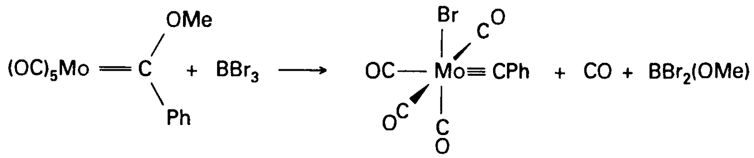


Эта реакция протекает через образование четырехчленного цикла, включающего атом металла.

> Карбены Фишера образуют металлы правой половины d-блока, а карбены Шрока — металлы левой части d-блока.

г) Алкилидиновые лиганды

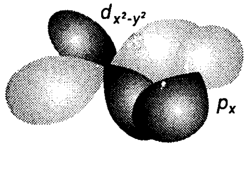
Алкилидиновые лиганды имеют общую формулу СН или CR[1)]. Они выступают как трехэлектронные моногапто-лиганды и образуют с металлом тройную связь M≡C, включая одну σ-связь и две π-связи ((d,p)-перекрывание) (**31**), (**32**). Простейший представитель этого ряда — метилидин СН; следующий — этилидин CCH_3. Существует несколько способов получения этих соединений, уже было описано их образование при разрыве связей M≡M (разд. 9.9). Первый синтез алкилидина металла включал отрыв алкоксидной группы от карбена Фишера под действием BBr_3:



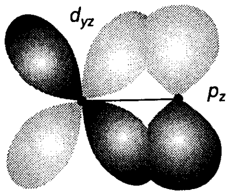
Эту реакцию первоначально проводили с целью превратить карбеновый лиганд в его бромидный аналог M=CBrPh. Как нередко бывает в исследовательских синтетических работах, результат существенно отличался от задуманного, причем он оказался намного интереснее.

> Алкилидиновые лиганды СН или CR_2 являются трехэлектронными моногапто-лигандами, связанными с металлом тройной связью M≡C.

[1)] *Fischer H., Hoffmann P., Kreissl F. R., Schrock R. R., Schubert U., Weiss K.*, Carbyne complexes. VCH, Weinheim, 1988.



31



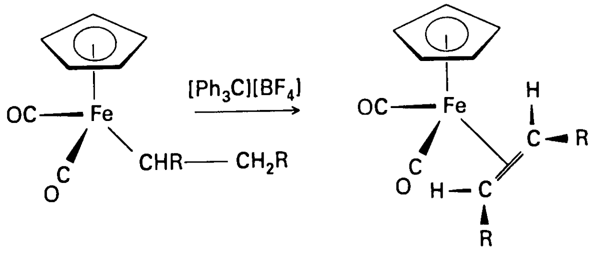
32

д) Алкеновые лиганды

При образовании комплексов, например соль Цейзе (1), π-связь C=C может выступать как источник электронных пар. Эта соль была получена при пропускании этилена через водный раствор тетрахлороплатинат(II)-ионов в присутствии Sn(II), которое служит для связывания Cl^-, освобождающихся из координационной сферы Pt(II):

$$K_2[PtCl_4] + H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{SnCl_2} K[PtCl_3(\eta^2 - C_2H_4)] + KCl$$

Другой путь получения алкеновых комплексов — удаление H^- от координированного алкильного лиганда:



Простые алкены действуют как дигапто-лиганды и двухэлектронные доноры, потому что заселенная π-орбиталь направлена к атому металла и подает электроны на его орбитали соответствующей ориентации (рис. 16.10,*а*). Кроме того, π^*-орбиталь лиганда может акцептировать электронную плотность с заселенных орбиталей металла подходящей симметрии (рис. 16.10,*б*). Описание связывания металл–алкен как донорно-акцепторного взаимодействия с участием электронов с заполненных π-орбиталей лиганда и дативного взаимодействия со свободной π^*-орбиталью лиганда в роли акцептора называется **моделью Дьюара–Чатта–Данкенсона**.

В большинстве этиленовых комплексов *d*-металлов электронодонорные и электроноакцепторные взаимодействия приблизительно равны по силе, но соотношение донорно-акцепторного и дативного взаимодействия может быть изменено замещениями. Предельный случай — тетрацианоэтилен (**33**), который представляет собой аномально сильный электроноакцепторный лиганд из-за своих электроноакцепторных групп CN. Тетрацианоэтилен считают π-акцепторным лигандом, потому что его роль как акцептора значительно пре-

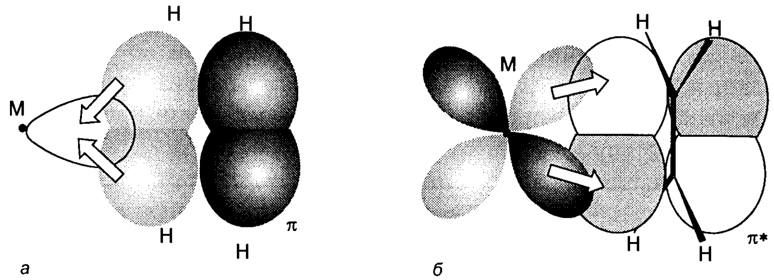
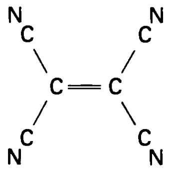
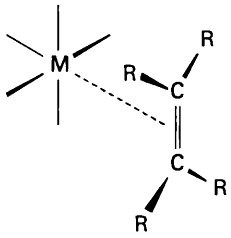


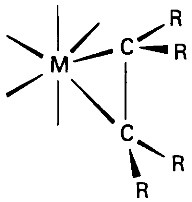
Рис. 16.10. Взаимодействие этилена с атомом металла. *а* — Подача электронной плотности от заполненных молекулярных π-орбиталей этилена к вакантным σ-орбиталям металла (донорно-акцепторная связь). *б* — Акцептирование электронной плотности от заселенных $d\pi$-орбиталей на вакантные π^*-орбитали этилена (дативная связь).



33 Тетрацианоэтилен



34



35

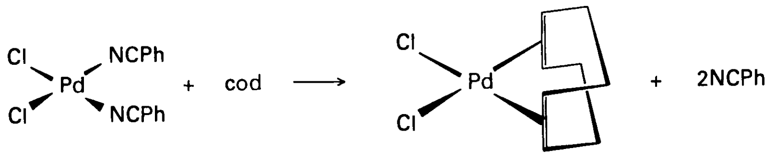
валирует над его ролью донора. Когда степень подачи электронной плотности от металла к этиленовому лиганду (дативная связь) невелика, заместители на лиганде только слегка отгибаются от металла и длина связи C–C немногим больше, чем в свободном алкене. В случае металлов с большим числом электронов или при наличии электроноакцепторных заметителей в алкене дативное взаимодействие становится сильнее. Заместители в алкене в этом случае отгибаются от металла, а длина связи C–C приближается к длине одинарной связи. Из-за этой разницы некоторые химики обозначают первый вариант как простой π-комплекс (**34**), а второй — как металлоцикл (**35**) с одинарными связями M–C.

В большинстве алкеновых комплексов *d*-металлов электронодонорные и электроноакцепторные взаимодействия уравновешены, но соотношение донорно-акцепторной и дативной связей определяется заместителями в алкене и степенью окисления металла.

е) Диеновые и полиеновые лиганды

Диеновые (–C=C–C=C–) и полиеновые лиганды предоставляют возможность полигапто-связывания. Как и в случае хелатного эффекта в вернеровских комплексах (разд. 7.7), образующиеся полиеновые комплексы обычно более устой-

чивы, чем эквивалентные комплексы с индивидуальными лигандами, потому что энтропия диссоциации комплекса намного меньше по сравнению с ситуацией, когда свободные лиганды могут двигаться независимо. Например, бис(η^4-циклоокта-1,5-диен)никель(0) (**36**) более устойчив, чем соответствующий комплекс с четырьмя этиленовыми лигандами. Циклоокта-1,5-диен — один из достаточно распространенных лигандов в металлоорганической химии, где за ним закрепилось обозначение «cod», в координационную сферу металла он вводится простыми реакциями замещения лигандов. Например:



Комплексы металлов с лигандом cod часто используют как исходные вещества, потому что они имеют среднюю устойчивость. Многие из них вполне устойчивы для выделения и работы с ними, но cod может замещаться более сильными лигандами. Например, если высокотоксичный $Ni(CO)_4$ необходим в реакции, его можно генерировать из $Ni(cod)_2$ прямо в реакционной колбе:

$$Ni(cod)_2(sol) + 4CO(г.) \rightarrow Ni(CO)_4(sol) + 2cod(sol)$$

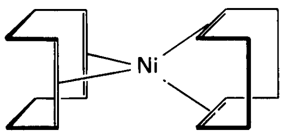
Комплексы циклоокта-1,5-диена с металлами часто используют как исходные вещества в синтезах; многие из них можно выделить, но лиганд может быть замещен более сильными лигандами.

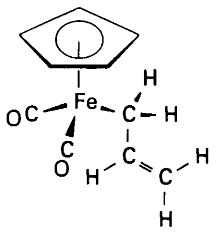
ж) π-Аллильные лиганды

Аллильный лиганд может присоединяться к атому металла двумя способами. Как η^1-лиганд (**37**) он относится к одноэлектронным донорам; как η^3-лиганд (**38**) — к трехэлектронным донорам. В последнем случае терминальные заместители несколько отклоняются от плоскости, в которой лежат три атома углерода, и образуют или анти-(**39**), или син-конфигурацию (**40**) относительно атома металла. Нередко наблюдается обмен анти- и син-групп, который в некоторых случаях удается зафиксировать методом спектроскопии ЯМР. Для объяснения этого обмена используют механизм, который включает переходы $\eta^3 \rightarrow \eta^1 \rightarrow \eta^3$. Из-за изменчивости связи η^3-аллильные комплексы часто бывают очень реакционноспособными.

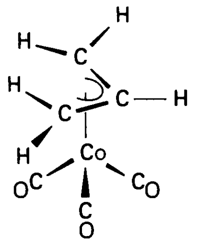
Существует несколько путей получения аллильных комплексов. Один из них — нуклеофильная атака аллильного реактива Гриньяра на галогенид металла:

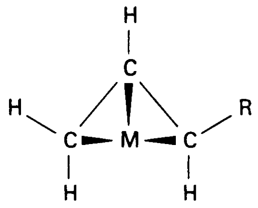
$$2C_3H_5MgBr + NiCl_2 \xrightarrow{\text{эфир}} [Ni(\eta^3 - C_3H_3)_2] + 2MgBrCl$$

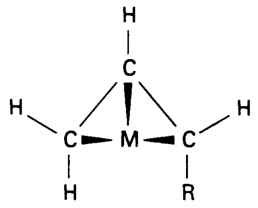




36 $Ni(cod)_2$ **37** $Fe(\eta^1-C_3H_5)(CO)_2(\eta^5-Cp)$

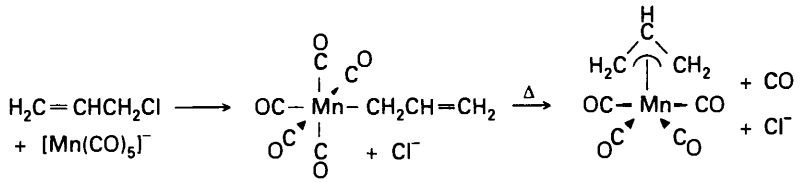




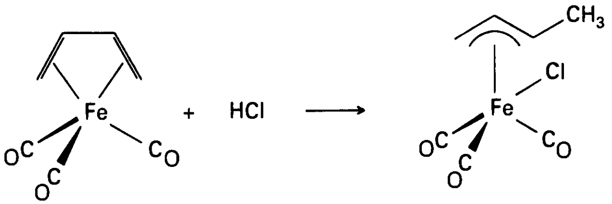


38 $Co(\eta^3-C_3H_5)(CO)_3$ **39** *анти* **40** *син*

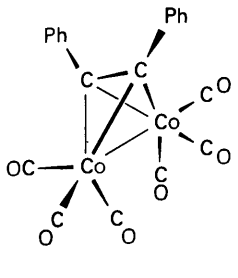
Электрофильная атака галогеналкана на атом металла в низкой степени окисления также приводит к образованию аллильного комплекса:



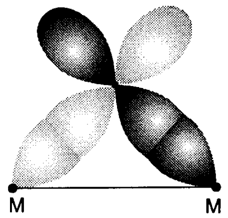
Если центральный атом металла не проявляет основных свойств, то протонирование бутадиенового комплекса ведет к π-аллильному комплексу:



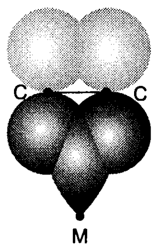
Из-за вариантности типов связывания аллильных лигандов η^3-аллильные комплексы часто обладают высокой реакционной способностью.



41 $Co_2(PhC_2Ph)(CO)_6$



42 Взгляд вдоль связи СС



43 Взгляд вдоль связи ММ

з) Алкиновые лиганды

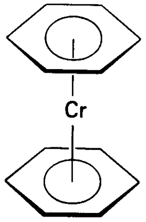
Этин (ацетилен) имеет две π-связи и, следовательно, является потенциальным четырехэлектронным донором. Однако экспериментальные данные не всегда подтверждают такое поведение. Замещенные производные ацетилена образуют очень устойчивые полиметаллические комплексы, в которых ацетилен можно рассматривать как четырехэлектронный донор. Например, η^2-дифенилэтин(гексакарбонил)дикобальт(0) (**41**), в котором одна π-связь действует как донор по отношению к одному атому кобальта, а вторая π-связь — к другому атому кобальта (**42**), (**43**). Как и в этом примере, присутствующие алкильные или арильные группы в этине придают соединению устойчивость. Причина в том, что уменьшается возможность вторичных реакций координированного ацетилена, таких, как передача слабокислого ацетиленового водородного атома металлу.

Замещенные этины образуют очень устойчивые полиметаллические комплексы, в которых этин можно рассматривать как четырехэлектронный донор.

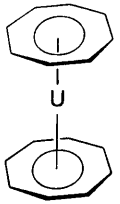
16.8. Циклические полиеновые комплексы

Циклические полиеновые лиганды наиболее важны в металлоорганической химии. В этом разделе рассматриваются циклические полиеновые лиганды от циклобутадиена до циклооктатетраена[1]. Эти лиганды способны образовывать металлоцены: ферроцен (**4**), бис(бензол)хром(0) (**44**) и ураноцен (**45**). **Металлоцены** содержат атом металла между двумя плоскими полигапто-циклами (как в ферроцене), их нередко называют «сэндвичевыми соединениями». Некоторые циклические полиены образуют комплексы, в которых они связаны с атомом металла не всеми своими атомами углерода. В этих случаях кольцо не плоское. Кроме этих гомолигандных полиеновых комплексов, существует много таких металлоорганических соединений, в которых координационная сфера металла помимо полиенов содержит и другие лиганды.

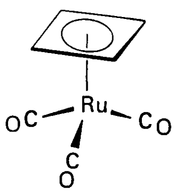
[1] Простейший член этого ряда — циклопропенил-катион, некоторые η^3-циклопропенильные комплексы известны, но они достаточно редки.



44 $Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2$



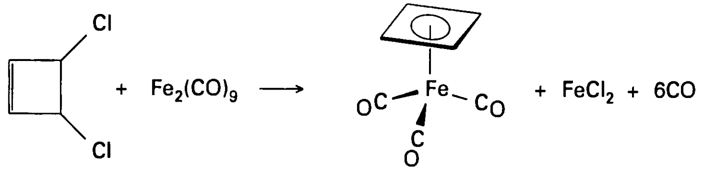
45 $U(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2$



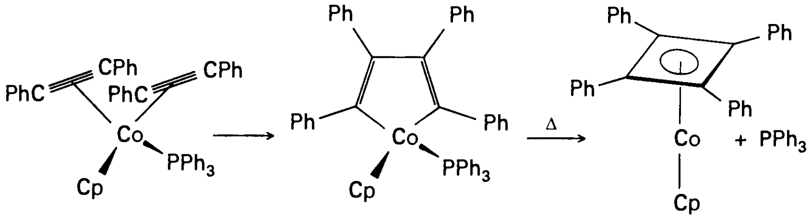
46 $Ru(C_4H_4)(CO)_3$

а) Комплексы металлов с циклобутадиеном

Простейший распространенный лиганд этой группы, циклобутадиен, представляет собой четырехэлектронный донор. Он неустойчив в форме свободной молекулы, но устойчивые комплексные соединения известны, включая $[Ru(CO)_3(\eta^4\text{-}C_4H_4)]$ (**46**). Это один из многих примеров, когда координация с атомом металла стабилизирует неустойчивые молекулы. Из-за неустойчивости циклобутадиена лиганд должен генерироваться в присутствии металла, который его координирует. Эти синтезы можно осуществить различными путями. Один из методов — дегалогенирование галогензамещенного циклобутена:



Другой путь синтеза — димеризация замещенного этина:



Циклобутадиен — четырехэлектронный донор, образующий ряд устойчивых комплексов.

б) Циклопентадиенильные комплексы металлов

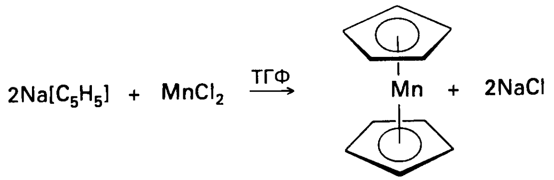
Лиганд циклопентадиенил C_5H_5 сыграл важнейшую роль в развитии химии металлоорганических соединений и продолжает оставаться основной моделью циклических полиеновых лигандов. Известно огромное число

циклопентадиенильных соединений. В некоторых из них C_5H_5 выступает как моногапто-лиганд, в этих случаях он дает один электрон в σ-связь с металлом (**7**); в других соединениях он может быть тригапто-лигандом, тогда он дает три электрона. Обычно C_5H_5 присутствует как пентагапто-лиганд, внося пять электронов. Структура (**8**) показывает соединение, в котором присутствуют одновременно и η^3- и η^5-лиганды.

Циклопентадиенид натрия — наиболее распространенное исходное вещество для получения циклопентадиенильных соединений. Он может быть получен действием Na на циклопентадиен в тетрагидрофуране:

$$2Na + 2C_5H_6 \xrightarrow{\text{ТГФ}} 2Na[C_5H_5] + H_2$$

Циклопентадиенид натрия взаимодействует с галогенидами *d*-металлов, образуя металлоцены:

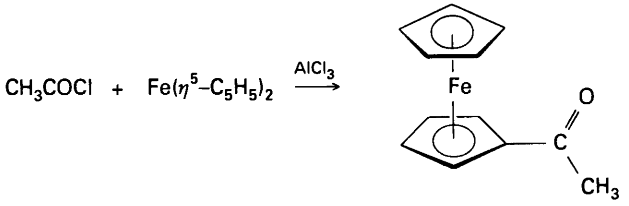


Конечный результат выглядит как простой лигандный обмен, но механизм может быть более сложным, чем кажется. Этим методом также можно получить бис(циклопентадиенильные) комплексы железа, кобальта и никеля.

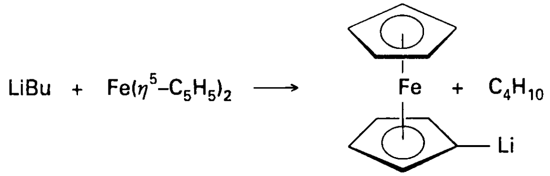
Известны циклопентадиенильные соединения многих металлов. Некоторые соединения содержат C_5H_5 как моногапто-лиганд, другие — как тригапто-лиганд, но обычно C_5H_5 присутствует как пентагапто-лиганд, отдающий пять электронов.

в) Реакции

Благодаря своей высокой устойчивости, 18-электронные соединения элементов 8-й группы — ферроцен, рутеноцен и осмоцен сохраняют связи металл—лиганд даже при очень жестких условиях, это дает возможность проводить различные превращения циклопентадиенильных лигандов. Например, они подвергаются реакциям, подобным реакциям простых ароматических углеводородов, таким, как ацилирование по Фриделю–Крафтсу:



Также возможно замещение H в кольце C_5H_5 на Li



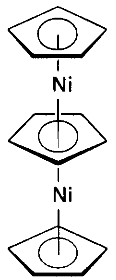
Литиевый продукт — прекрасное исходное вещество для синтезов широкого ряда соединений с заместителями в кольце, в этом отношении он подобен простым литийорганическим соединениям (разд. 15.7).

Вследствие своей высокой устойчивости 18-электронные металлоцены элементов 8-й группы сохраняют свои связи металл—лиганд даже при очень жестких условиях, это дает возможность проводить различные превращения циклопентадиенильных лигандов.

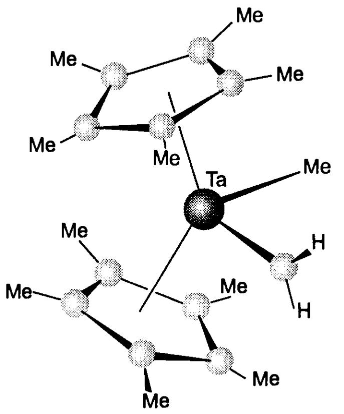
г) Родственные металлоцены

Помимо простых бис(циклопентадиенильных) и бис(ареновых) комплексов существует много интересных родственных им структур. На жаргоне специалистов они называются «скошенные сэндвичевы соединения» (табл. 16.9), «полусэндвич», или «рояльная табуретка» (**6**) и «трехпалубный» комплекс (**47**). Ранее уже встречались «трехпалубные» и «многопалубные» сэндвичевые соединения, содержащие $[B_3C_2H_5]^{4-}$, который изоэлектронен $[C_5H_5]^-$, но имеет бóльшую склонность к образованию «многоэтажных» сэндвичевых соединений, чем циклопентадиенильный лиганд.

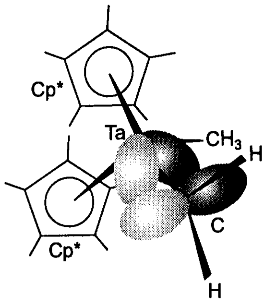
Скошенные сэндвичевые соединения играют важную роль в металлоорганической химии элементов начала и середины *d*-блока, выше уже встречался один пример — карбен Шрока $[Ta(\eta^5\text{-}Cp)_2(CH_3)(CH_2)]$ (**48**). Другие примеры включают $[TiCl_2(\eta^5\text{-}Cp)_2]$, $[Re(\eta^5\text{-}Cp)_2(Cl)]$, $[W(\eta^5\text{-}Cp)_2(H)_2]$ и $[Nb(\eta^5\text{-}Cp)_2(Cl)_3]$.



47 $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$

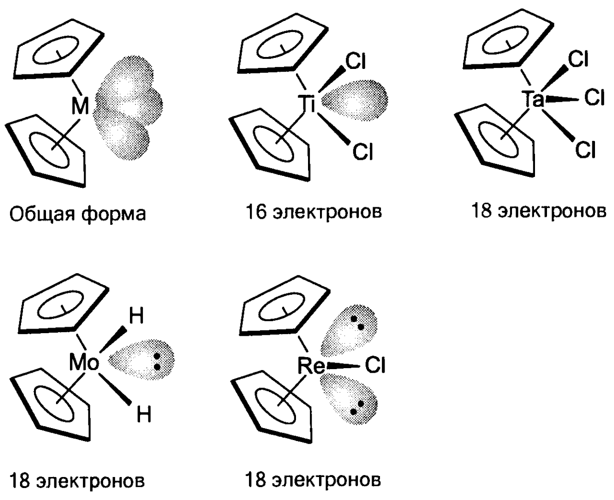


48



49

Таблица 16.9. Скошенные сэндвичевые соединения



Как показано в табл. 16.9, скошенные сэндвичевые соединения могут содержать разное число электронов и различаться стереохимией. Их структуры можно описать на основе модели, в которой три атомных орбитали металла направлены в сторону открытой грани фрагмента Cp_2M. Согласно этой модели, атом металла часто насыщает свой дефицит электронов, когда их число меньше 18, за счет взаимодействия с неподеленными парами или группами C—H лигандов. Например, эта модель объясняет, почему в карбене Шрока существует стерически невыгодная ориентация CH_2-группы: благодаря такой конформации заселенная $p\pi$-орбиталь CH_2 отдает электронную плотность на орбиталь атома Ta (**49**).

Структуры скошенных сэндвичевых соединений можно описать на основе модели, в которой три орбитали атома металла направлены в сторону открытой грани уголкового фрагмента Cp_2M.

д) Химическая связь в ферроцене

Хотя все детали связывания в ферроцене до конца не установлены, диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей, приведенная на рис. 16.11, объясняет большое число экспериментальных данных. Эта диаграмма относится к заслоненной (D_{5h}) форме комплекса, которая в газовой фазе приблизительно на 4 кДж/моль ниже по энергии, чем заторможенная конформация. Почти все металлоцены имеют низкий энергетический барьер перехода из заслоненной в заторможенную конформацию. Основное внимание следует обратить на граничные орбитали. Как показано на рис. 16.12, симметризованная линейная комбинация (СЛК) орбиталей лигандов e_1'' соответствует по симметрии

d_{zx}- и d_{yz}-орбиталям атома металла. Более низкая по энергии граничная орбиталь (a_1') составлена из d_{z^2}-орбитали металла и соответствующей СЛК орбиталей лигандов. Однако существует лишь слабое взаимодействие между орбиталями лигандов и металла, потому что p-орбитали лигандов случайно располагаются в конической узловой поверхности d_{z^2}-орбитали металла. В ферроцене, как и в других 18-электронных бис(циклопентадиенильных) комплексах, граничная орбиталь a_1' и все более низкие по энергии орбитали заполнены, а e_1'' и все более высокие по энергии орбитали — свободны.

Граничные орбитали не относятся ни к сильносвязывающим, ни к сильноразрыхляющим орбиталям. Эта характеристика предполагает возможность существования металлоценов, отклоняющихся от правила 18 электронов, например 17-электронный комплекс $[Fe(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$ и 20-электронный комплекс $[Ni(\eta^5\text{-}Cp)_2]$. Отклонение от правила 18 электронов, однако, приводит к существенному изменению длин связей M—C, что хорошо согласуется со схемой молекулярных орбиталей (табл. 16.10). Подобным образом, окислительно-восстановительные свойства комплексов могут быть интерпретированы с точки зрения электронной структуры. Так, уже отмечалось, что ферроцен достаточно легко окисляется в ферроцениевый ион $[Fe(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$. С точки зрения метода молекулярных орбиталей, это окисление соответствует удалению электрона с несвязывающей a_1'-орбитали. Комплекс $[Co(\eta^5\text{-}Cp)_2]$, содержащий 19 электро-

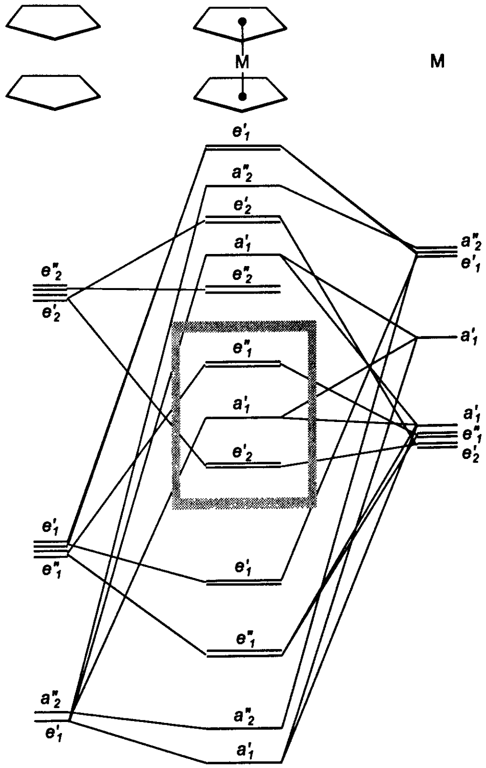


Рис. 16.11. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для металлоцена в предположении симметрии D_{5h}. Энергии симметризованных π-орбиталей лигандов C_5H_5 показаны слева, соответствующие d-орбитали металла — справа, а энергии образующихся в результате молекулярных орбиталей представлены в центре. 18 электронов заполняют орбитали до a_1'-орбитали в рамке включительно. Рамкой выделены орбитали, которые обычно рассматриваются как граничные в этих молекулах.

Таблица 16.10. Электронная конфигурация и длина связи M—C в комплексах $M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$

Комплекс	*Число валентных электронов*	*Электронная конфигурация*	*R(M—C), Å*
$V(C_5H_5)_2$	15	$e_2'^2 a_1'^1$	2,28
$Cr(C_5H_5)_2$	16	$e_2'^3 a_1'^1$	2,17
$Mn(C_5H_4CH_3)_2$[a)]	17	$e_2'^3 a_1'^2$	2,11
$Fe(C_5H_5)_2$	18	$e_2'^4 a_1'^2$	2,06
$CO(C_5H_5)_2$	19	$e_2'^4 a_1'^2 e_1''^1$	2,12
$Ni(C_5H_5)_2$	20	$e_2'^4 a_1'^2 e_1''^2$	2,20

[a)] Данные приводятся для этого комплекса, потому что $Mn(C_5H_5)_2$ имеет высокоспиновую конфигурацию $a_1'^2 e_1'^2 e_1''^2$ и, следовательно, аномально длинную связь M—C (2,38 Å).

нов, окисляется намного легче, чем ферроцен, поскольку электрон уходит с разрыхляющей e_1''-орбитали и образуется 18-электронный ион $[Co(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$.

Полезно также провести сравнение с октаэдрическими комплексами. Граничная e_1''-орбиталь в металлоценах является аналогом e_g-орбитали в октаэдрических комплексах, а a'- и e_2'-орбитали вместе являются аналогами t_{2g}-орбиталей в октаэдрическом комплексе. Это формальное сходство простирается до существования высоко- и низкоспиновых бис(циклопентадиенильных) комплексов (табл. 16.10). Окислительно-восстановительная химия металлоценов пронизана аналогиями с поведением простейших октаэдрических комплексов.

Схема связывания в ферроцене показана на рис. 16.11 и 16.12.

Пример 16.6. ***Определение электронной структуры металлоцена и его устойчивости.*** Используя рис. 16.11, обсудите заселенность и природу ВЗМО в $[Co(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$ и изменение в связях металл—лиганд относительно нейтрального кобальтоцена.

Ответ. Ион $[Co(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$ содержит 18 валентных электронов (девять от атома кобальта, десять от двух лигандов Cp, минус один для единичного положительного заряда). Полагая, что применима диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для ферроцена, получаем дважды заселенные орбитали вплоть до a_{1g}'. Молекула 19-электронного кобальтоцена имеет дополнительный электрон на e_g''-орбитали, которая является разрыхляющей по отношению к металлу и лиганду. Таким образом, связь металл—лиганд должна быть прочнее и короче в $[Co(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$, чем в $[Co(\eta^5\text{-}Cp)_2]$. Это подтверждается структурными данными.

Вопрос 16.6. Используя ту же диаграмму молекулярных орбиталей, прокомментируйте, будет ли удаление электрона от $[Fe(\eta^5\text{-}Cp)_2]$ с образованием $[Fe(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$ приводить к существенному изменению длины связи M—C по сравнению с нейтральным ферроценом.

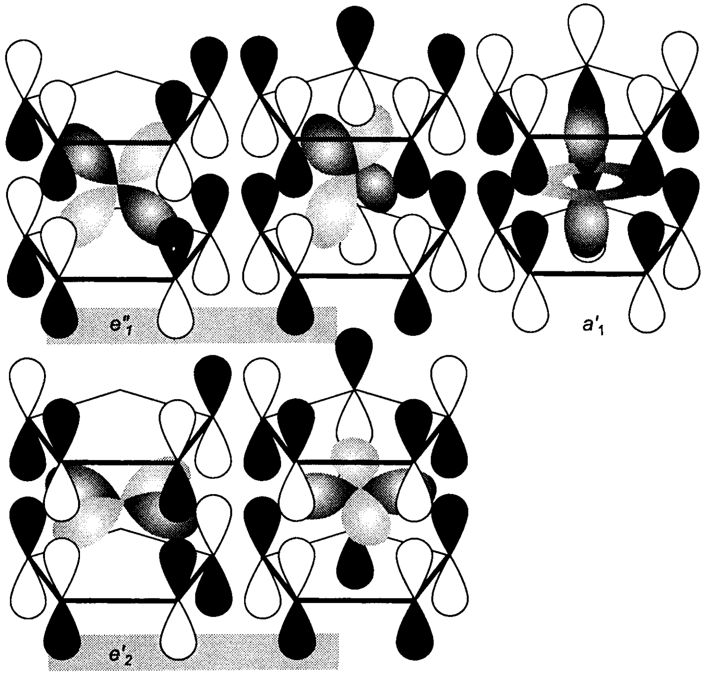


Рис. 16.12. Симметризованные комбинации орбиталей, участвующие в формировании трех типов граничных орбиталей металлоцена. Случайное совпадение узловой поверхности d_{z^2}-орбитали и π-орбиталей C_5H_5 приводит к незначительному взаимодействию, хотя оно и разрешено по симметрии.

е) Комплексы металлов с аренами

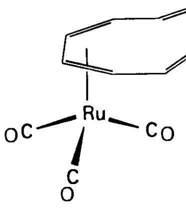
Бензол и его производные чаще всего действуют как шестиэлектронные гексагапто-доноры (как в (**44**)), в которых все шесть π-электронов связаны с металлом. Фотохимическая или термическая активация карбонилов металлов часто обеспечивает эффективный путь введения нейтральных циклических полиеновых лигандов в координационную сферу металла. Например, гексакарбонилхром(0) можно кипятить с ареном для образования арентрикарбонила:

$$Cr(CO)_6 + C_6H_6 \xrightarrow{\Delta} [Cr(\eta^6 - C_6H_6)(CO)_3] + 3CO$$

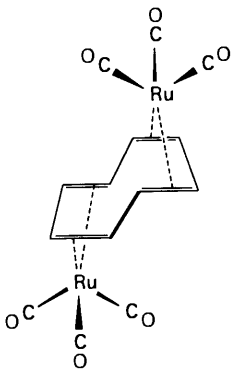
Бензол и его производные, как правило, выступают в роли гексагапто-лигандов.

ж) Комплексы металлов с циклооктатетраеном

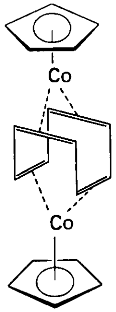
Циклооктатетраен — крупный лиганд, который образует разнообразные связи. Он использует часть своих π-электронов для образования связей с металлами, когда выступает как η^2-, η^4- (**50**) или η^6-лиганд, причем его кольцо гофри-



50 $Ru(\eta^4\text{-}C_8H_8)(CO)_3$



51



52

ровано. И в этом случае фотохимия обеспечивает хороший путь получения циклооктатетраеновых карбонильных комплексов:

$$Fe(CO)_5 + C_8H_8 \xrightarrow{h\nu} [Fe(\eta^4 - C_8H_8)(CO)_3] + 2CO$$

Многогранность возможностей циклооктатетраена при образовании связей также проявляется в его способности давать мостики между двумя атомами металла (**51**) и (**52**). Как уже упоминалось, когда C_8H_8 выступает как плоский η^8-лиганд (**45**), его лучше рассматривать как плоскую ароматическую группу $C_8H_8^{2-}$.

Циклооктатетраен может выступать как дигапто-, тетрагапто-, гексагапто- и октагапто-лиганд, в последнем случае цикл плоский.

з) Подвижные циклические полиеновые комплексы

Одно из наиболее интересных свойств многих циклических полиеновых комплексов — их стереохимическая нежесткость. Например, при комнатной температуре два кольца в ферроцене быстро вращаются друг относительно друга (**53**). Этот тип подвижности называется **внутреннее вращение**, он похож на аналогичный процесс в этане.

Большой интерес представляет стереохимическая нежесткость, проявляющаяся, когда сопряженный циклический полиен присоединен к атому металла через несколько, но не все углеродные атомы. В таких комплексах связь металл—лиганд может перемещаться по кругу. Простейший пример внутреннего вращения такого типа был найден в $[Ge(\eta^1\text{-}Cp)(CH_3)_3]$, в котором единственное место присоединения атома Ge к циклопентадиеновому циклу перемещается по кольцу посредством **1,2-сдвигов**, т. е. движением, в котором связь C—M замещается связью C—M следующего атома C по кругу (рис. 16.13,*а*). Подавляющее большинство подвижных комплексов с сопряженными полиенами, которые были исследованы, перегруппировываются посредством 1,2-сдвигов,

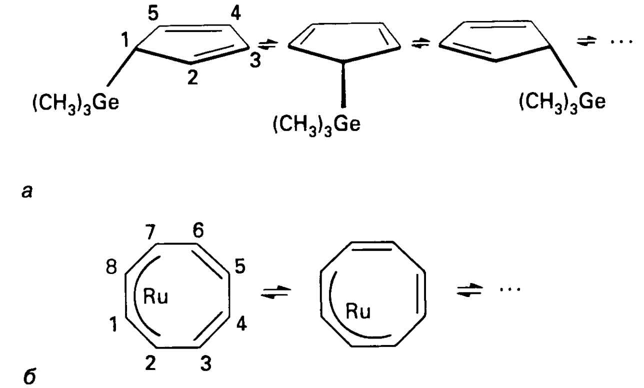


Рис. 16.13. Перегруппировка в $[Ge(\eta^1\text{-}Cp)(CH_3)_3]$ происходит посредством 1,2-сдвигов (*а*). Подвижность $[Ru(\eta^4\text{-}C_8H_8)(CO)_3]$ может быть описана подобным образом (*б*). Нужно представить, что атом рутения находится вне плоскости страницы; лиганды CO опущены.

но неизвестно, определяются эти сдвиги минимумом движения или некоторыми особенностями орбитальной симметрии.

Основные доказательства существования и механизма перегруппировок обеспечивает спектроскопия ЯМР, поскольку изменения происходят за время от 10^{-2} до 10^{-4} с и могут быть исследованы методом ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C. Соединение $[Ru(\eta^4\text{-}C_8H_8)(CO)_3]$ (**50**) хорошо иллюстрирует этот подход. При комнатной температуре его спектр ЯМР ^1H представляет собой одну узкую линию, которая возникает от симметричного лиганда $\eta^8\text{-}C_8H_8$ (рис. 16.14). Однако данные рентгеноструктурного анализа однозначно показывают, что в этом случае присутствует тетрагапто-лиганд. Это противоречие разрешается спектрами ЯМР ^1H при низких температурах; когда образец охлаждают, сигнал уширяется, а затем разделяется на четыре пика. Эти пики, как предполагается, соответствуют четырем парам протонов в лиганде $\eta^4\text{-}C_8H_8$ (**54**). Объяснение состоит в том, что при комнатной температуре кольцо вращается вокруг атома металла слишком быстро по сравнению с характеристическими временами в эксперименте ЯМР, поэтому наблюдается усредненный сигнал. При более низкой температуре вращение кольца происходит медленнее, поэтому индивидуальные конформации существуют достаточно долго для их обнаружения. Детальный анализ формы линии в спектре ЯМР можно использовать для определения энергии активации перегруппировки[1].

Многие комплексы циклических полиенов весьма подвижны и претерпевают внутреннее вращение.

---

[1] Dynamic nuclear magnetic resonance spectroscopy, ed. L. M. Jackman, F. A. Cotton, Academic Press, New York, 1975.

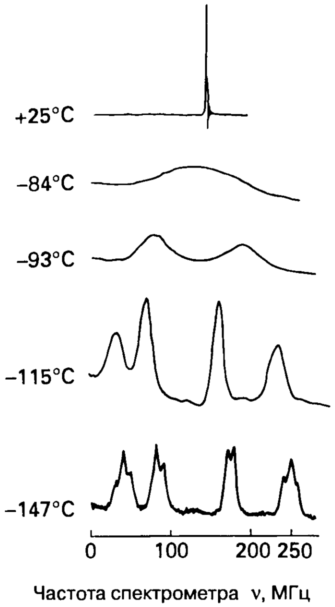


Рис. 16.14. Спектр ЯМР ^{1}H для $[Ru(\eta^4\text{-}C_8H_8)(CO)_3]$ при различных температурах [*Cotton F. A.*, In: Dynamic nuclear magnetic resonance spectroscopy, ed. L. M. Jackman, F. A. Cotton, Chapter 10, Academic Press, New York, 1975].

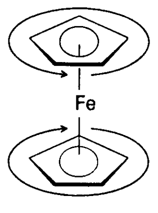
16.9. Реакционная способность металлоорганических соединений начала d-блока и f-блока

Существует явное сходство в химических свойствах между металлоорганическими соединениями начала d-блока (группы с 3 по 5) и аналогичными соединениями f-блока[1]. В частности, и те и другие проявляют высокое сродство к кислороду и галогенам, очень реакционноспособны к разрыву связи C—H, обладают малой склонностью к образованию связи M—M без участия мостиковых лигандов. При обычных условиях нейтральные карбонильные соединения неизвестны для элементов f-блока и крайне редки для 3-й и 4-й групп d-блока; единственный пример — $[Ti(CO)_5(dmpe)]$. Некоторые из этих фактов уже встречались при обсуждении карбенов Шрока. Многие из этих свойств могут быть объяснены на основе следующих характеристик этих d- и f-элементов: «жесткость», электроположительность, небольшое число валентных электронов, ограниченное число возможных степеней окисления.

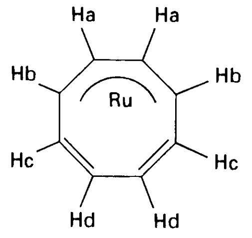
а) Сродство к кислороду

«Жесткость» начальных элементов d- и f-блоков очевидна из их высокого сродства к жестким лигандам типа O и Cl. Сродство к кислороду проявляется в свойствах карбонилов этих элементов. Например, реакция оксида углерода с $[Zr(\eta^5\text{-}Cp)_2(CH_3)_2]$ дает связанный одновременно по кислороду и углероду

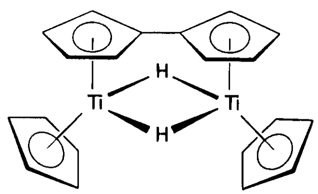
[1] Обзор химии органолантанидов см. в [*Evans W. J.*, Adv. Organometal. Chem., **24**, 131 (1985)]. Органоактиниды см. в [*Маркс Т., Стрейтвизер Э.*, с. 459; *Маркс Т.*, с. 498 в: Химия актиноидов/ Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса, т. 3. Пер. с англ. — М.: Мир, 1999].



53

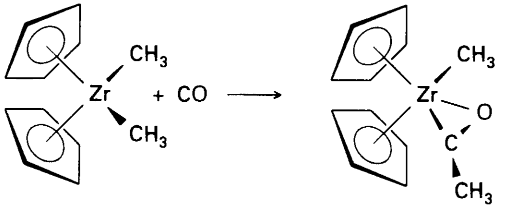


54

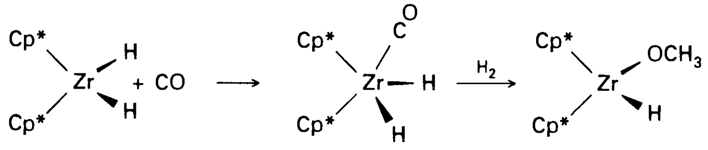


55

η^2-ацетил (вместо простого, связанного по углероду η^1-ацетила, типичного для металлов конца d-блока):



В этой реакции вакантная центральная орбиталь в исходном веществе $[Zr(\eta^5\text{-}Cp)_2(CH_3)_2]$ используется в продукте η^2-ацетильным лигандом. Подобным образом, реакция между дигидридным комплексом циркония и CO в присутствии водорода приводит к восстановлению и миграции кислорода в координационную сферу атома циркония[1]:



Как будет объяснено далее, пентаметилциклопентадиенил образует более устойчивые комплексы с металлами начала d- и f-блоков, чем незамещенный циклопентадиенильный лиганд.

Металлоорганические соединения элементов начала d-блока и f-блока проявляют высокое сродство к кислороду.

б) Разрыв связи C—H

Металлы начала d-блока склонны активизировать связи C—H. Внутримолекулярный разрыв связи C—H широко распространен для Ru, Rh и Ir. Эта склонность настолько ярко выражена, что, например, попытка получить $[Ti(\eta^5\text{-}Cp)_2]$ приводит к образованию димера (**55**), в котором связи C—H окислительно присоединены к атому титана. Для предотвращения этой и других нежелательных

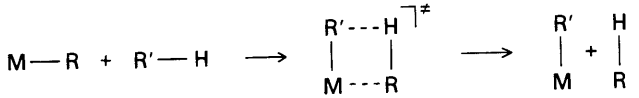
[1] Cp* — пентаметилциклопентадиенил.

реакций часто используют лиганд пентаметилциклопентадиенил. У него нет водородных атомов у кольцевых атомов углерода, таким образом, разрыв связей С—Н исключен. Кроме того, у этого лиганда больше электронов, чем у Ср, поэтому он образует более прочные связи металл—лиганд. Наконец, объемный лиганд Ср* блокирует доступ к металлу и предотвращает реакции ассоциации.

Поразительный пример активации С—Н — активация связи С—Н в метане под действием металлоорганических соединений лантанидов — был открыт Патрицией Уотсон. Открытие было основано на наблюдении, что $^{13}CH_4$ обменивается ^{13}C с CH_3-группами, связанными с Lu:

$$[LuCp^*_2(CH_3)] + {}^{13}CH_4 \rightarrow [LuCp^*_2({}^{13}CH_3)] + CH_4$$

Эту реакцию можно провести в дейтерированном циклогексане, при этом активация связи С—D в циклогексане не наблюдается, возможно, потому, что циклогексан слишком объемен для взаимодействия с металлическим центром. Активация метана наблюдалась также с металлоорганическими соединениями актинидов и комплексами элементов конца *d*-блока. Электрофильные металлические центры способствуют этой реакции, предполагается образование четырехцентрового интермедиата:



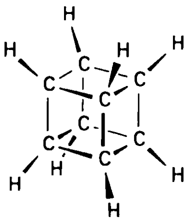
Металлы начала *d*-блока явно склонны к активации связей С—Н; металлы конца *d*-блока обладают этой способностью в соответствующем окружении.

СВЯЗЬ МЕТАЛЛ–МЕТАЛЛ И МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ

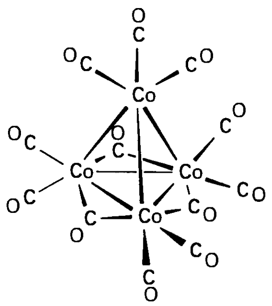
Химики-органики должны прилагать героические усилия для синтеза соответствующих кластерных молекул типа кубана (**56**). Напротив, одна из отличительных черт неорганической химии — большое число замкнутых полиэдрических молекул, например: тетраэдрическая молекула P_4 (разд. 11.1), октаэдрические кластеры металлов начала *d*-блока с галогенидными мостиками (разд. 9.9), полиэдрические карбораны (разд. 10.6) и металлоорганические кластерные соединения, которые обсуждаются здесь. В это обсуждение включены некоторые соединения, не относящиеся к металлоорганическим, чтобы полнее рассмотреть кратные связи металл—металл.

16.10. Структура

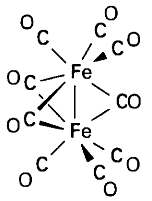
Металлические кластеры — это молекулярные комплексы, в которых связи металл–металл образуют треугольник или более крупные замкнутые структуры. Это определение исключает соединения с линейными фрагментами М—М—М. Оно также исключает каркасные соединения, в которых несколько атомов металла удерживаются друг с другом только лигандными мостика-



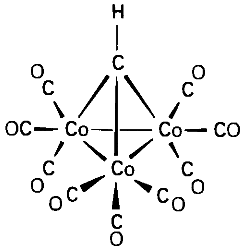
56 C_8H_8



57 $Co_4(CO)_{12}$



58 $Fe_2(CO)_9$



59 $Co_3(CH)(CO)_9$

ми[1]. Присутствие мостиковых лигандов в кластере (как в (**57**)) указывает на возможность того, что атомы удерживаются взаимодействием М—L—М, а не связями М—М. В решении этой проблемы оказывают существенную помощь длины связей. Если расстояние М—М значительно больше, чем два металлических радиуса, есть основания полагать, что связь М—М очень слабая или вовсе отсутствует. Однако, если атомы металлов находятся в пределах разумного для связи расстояния, доля связи, которая принадлежит прямому взаимодействию М—М, остается неопределенной. Например, в литературе была дискуссия по поводу существования связи Fe—Fe в $[Fe_2(CO)_9]$ (**58**).

Прочность связи металл—металл в комплексах металлов нельзя определить с высокой точностью, но различные доказательства (например, устойчивость соединений и силовые постоянные М—М) показывают, что прочность связи увеличивается при переходе вниз по группе в *d*-блоке. Эта закономерность противоположна той, которая наблюдается для элементов *p*-блока, где связь элемент—элемент обычно слабее для более тяжелых членов групп. Вследствие этой закономерности системы, объединенные связями металл—металл, более многочисленны для *d*-металлов 4-го и 5-го периодов.

а) Подсчет электронов и структура кластеров

Металлоорганические кластерные соединения достаточно редки для *d*-металлов начала блока и неизвестны для *f*-металлов, но у элементов групп с 6-й по 10-ю существует большое число карбонильных кластеров. Связь в малых кластерах можно легко объяснить на основе локальных М—М и М—L

[1] Это определение иногда смягчают. Изредка любые системы со связью М—М рассматривают как кластеры, и достаточно часто химики не делают различия между каркасными и кластерными соединениями.

электронных пар связывания и правила 18 электронов, но октаэдрические M_6 и более крупные кластеры не подчиняются этой модели[1].

Полуэмпирическая корреляция числа электронов и структуры для более крупных металлоорганических кластеров была введена К. Уэйдом и уточнена Д. Мингосом и Дж. Лойером. Эти правила Уэйда–Мингоса–Лойера суммированы в табл. 16.11; они применимы более надежно для кластеров металлов групп с 6-й по 9-ю. В основном (как и в случае гидридов бора, где применяется аналогичный анализ) более открытые структуры (в которых меньше число связей металл—металл) наблюдаются при большем числе кластерных валентных электронов (КВЭ).

Правила Уэйда–Мингоса–Лойера устанавливают корреляцию между числом валентных электронов и структурой больших металлоорганических кластеров.

Пример 16.7. ***Корреляция спектроскопических данных, числа кластерных валентных электронов и структуры.***

Взаимодействие хлороформа с $[Co_2(CO)_8]$ дает соединение состава $[Co_3(CH)(CO)_9]$. ЯМР и ИК данные показывают присутствие только концевых лигандов CO и присутствие CH-группы. Предскажите структуру, согласующуюся со спектрами и корреляцией числа КВЭ со структурой.

Ответ. Электроны в этом кластере: 27 от трех атомов Co, 18 от девяти групп CO, 3 от CH (считаем, что последний связан с металлом только через атом C: один электрон использован на связь C—H, а остальные три доступны для связи в кластере). Общее число КВЭ 48 указывает на треугольный кластер (см. табл. 16.11). Строение согласуется с этим выводом, присутствуют только концевые лиганды CO, вершинный CH-лиганд показан на схеме (**59**).

Вопрос 16.7. Соединение $[Fe_4Cp_4(CO)_4]$ является твердым темно-зеленым веществом. В ИК спектре присутствует единственная полоса поглощения CO при 1640 $см^{-1}$. ЯМР ^1H дает синглет даже при низких температурах. Из этой спектроскопической информации и числа КВЭ предложите строение $[Fe_4Cp_4(CO)_4]$.

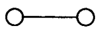
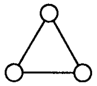
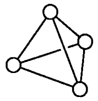
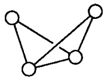
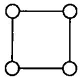
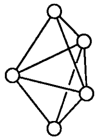
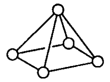
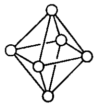
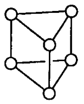
б) Строение и изолобальные аналогии

Хороший способ для наглядного изображения участия гетероатомов в металлическом кластере дает использование изолобальных аналогий (разд. 3.6)[2].Эти аналогии проводят параллель между $[Co_3(CO)_9(CH)]$ (**59**) и $[Co_4(CO)_{12}]$ (**57**); оба комплекса могут рассматриваться как треугольные фрагменты $Co_3(CO)_9$, прикрытые с одной стороны или группой $Co(CO)_3$, или CH. Группы CH и $Co(CO)_3$ изолобальны, потому что каждая из них имеет три орбитали и три электрона, которые могут участвовать в образовании каркаса. Небольшое осложнение в этом сравнении связано с присутствием групп $Co(CO)_2$ вместе с

[1] *Mingos D. M. P., Wales D. J.*, Introduction to cluster chemistry. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1980; *Lauher J. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 5305 (1978).

[2] Применение изолобальных аналогий в соединениях металлических кластеров описано в Нобелевской лекции Р. Хофмана [Angew. Chem. Int. Ed. Eng., **21**, 711 (1982)]. Строение металлоорганических соединений и кластеров также хорошо систематизировано по изоэлектронным связям [*Ellis J.*, J. Chem. Educ., **53**, 2 (1976)].

Таблица 16.11. Корреляция числа кластерных валентных электронов и структуры[а]

Число атомов металла	*Структура металлического каркаса*	*Число кластерных валентных электронов*	*Примеры*
1 Единичный атом		18	$Ni(CO)_4$ (**2**)
2 Линейная		34	$Mn_2(CO)_{10}$[б]
3 Треугольник		48	$Co_3(CO)_9CH$ (**59**)
4 Тетраэдр		60	$Co_4(CO)_{12}$ (**57**)
Бабочка		62	$[Fe_4(CO)_{12}C]^{2-}$ (**60**)
Квадрат		64	$Os_4(CO)_{16}$
5 Тригональная бипирамида		72	$Os_5(CO)_{16}$
Квадратная пирамида		74	$Fe_5C(CO)_{15}$
6 Октаэдр		86	$Ru_6C(CO)_{17}$
Тригональная призма		90	$[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$

[а] Более подробную таблицу см. в [*Lauher J. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 5305 (1978)].

[б] Табл. 16.2.

мостиковыми лигандами CO в $[Co_4(CO)_{12}]$, потому что мостиковые и концевые лиганды близки по энергии.

Изолобальные аналогии позволяют провести много параллелей между системами со связями металл—металл, содержащими только *d*-металлы, и смешанными системами с металлами *d*- и *p*-блоков. Дополнительные примеры приведены в табл. 16.12, где отмечено, что атом P изолобален с группой CH; соответственно, известен кластер, подобный (**59**), но с атомом P в вершине. Аналогичным образом, лиганды CR_2 и $Fe(CO)_4$ оба могут присоединить по два атома металла в кластере; CH_3 и $Mn(CO)_5$ могут присоединиться к одному атому металла.

Изолобальные аналогии позволяют провести много параллелей между системами со связью металл—металл, содержащими только *d*-металлы, и смешанными системами, содержащими металлы *d*- и *p*-блоков.

16.11. Получение

Один из старейших методов получения металлических кластеров — термическое отщепление CO от карбонила металла[1]. Образование металлических кластерных соединений при пиролизе можно рассмотреть с точки зрения числа электронов: уменьшение числа валентных электронов вокруг атома металла в результате потери CO компенсируется образованием связей M—M. Один из примеров — получение $[Co_4(CO)_{12}]$ при нагревании $[Co_2(CO)_8]$:

$$2Co_2(CO)_8 \xrightarrow{\Delta} Co_4(CO)_{12} + 4CO$$

Эта реакция медленно протекает уже при комнатной температуре, так что октакарбонилдикобальт обычно загрязнен додекакарбонилтетракобальтом[2].

Широко применяемая и более контролируемая реакция основана на конденсации карбонильных анионов и нейтральных металлоорганических комплексов:

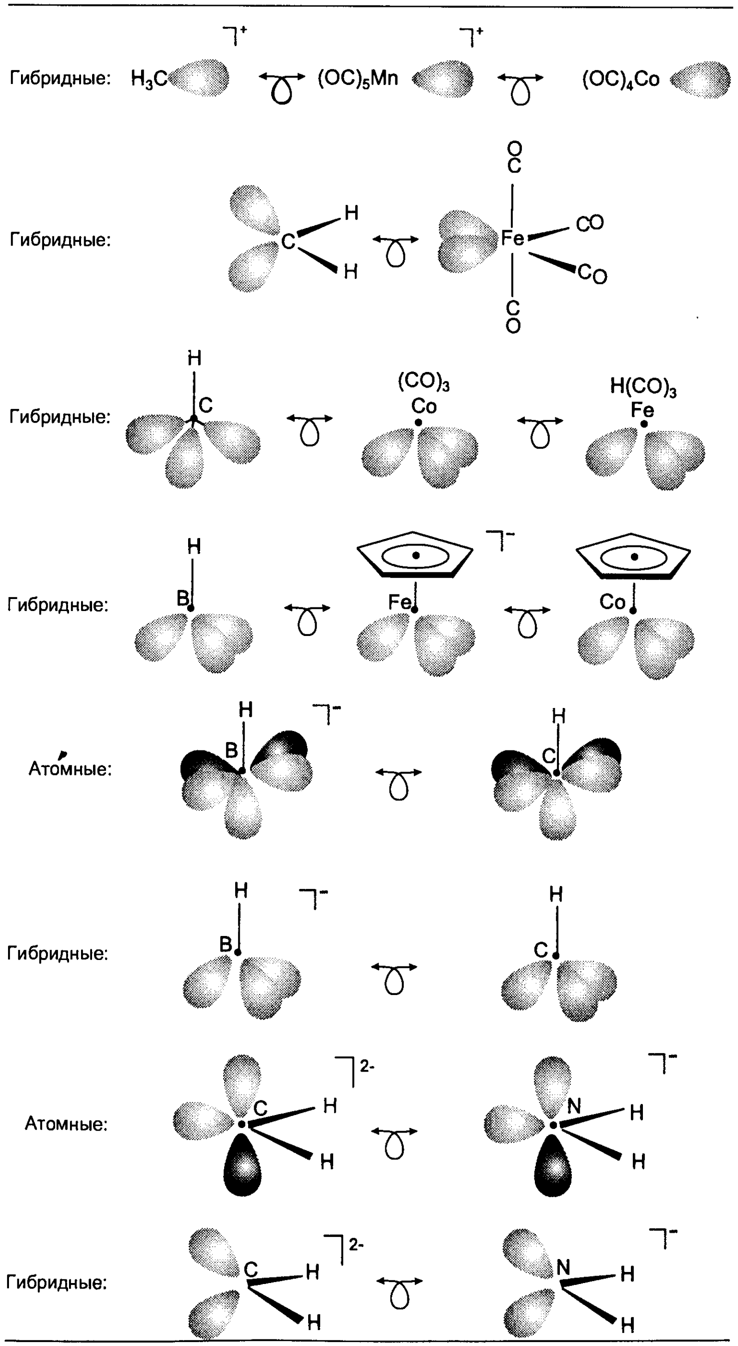
$$[Ni_5(CO)_{12}]^{2-} + Ni(CO)_4 \rightarrow [Ni_6(CO)_{12}]^{2-} + 4CO$$

Комплекс Ni_5 имеет 76 КВЭ, а Ni_6 — 86 КВЭ. Реакции этого типа часто называют **окислительно-восстановительной конденсацией**. Они весьма удобны для получения анионных карбонильных металлических кластеров. В этом примере тригонально-бипирамидальный кластер, содержащий Ni в степени окисления −2/5, и $Ni(CO)_4$, содержащий Ni(0), превращаются в октаэдрический кластер, имеющий Ni в степени окисления −1/3. Кластер $[Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$, который имеет на четыре электрона больше, чем ожидаемые 72 для тригональной бипирамиды, иллюстрирует общее свойство кластеров металлов 10-й группы иметь электронов больше, чем это предписывается правилами Уэйда–Мингоса–Лойера.

[1] *Adams R. D.*, In: The chemistry of metal cluster complexes, ed. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams, Chapter 3. VCH, Weinheim, 1990.

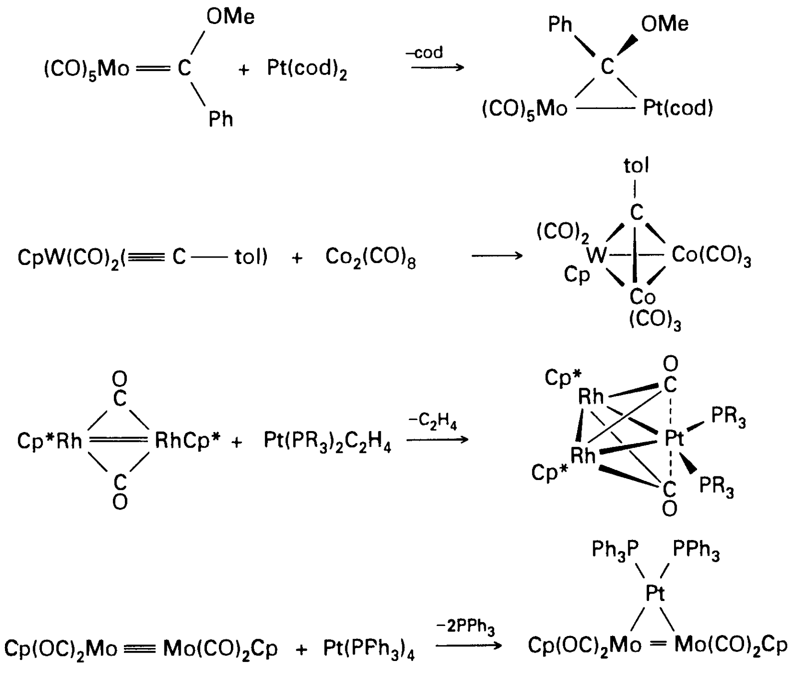
[2] Широкий ряд осмиевых и рутениевых кластерных соединений с интересным строением был получен пиролитическими методами [*Lewis J., Johnson B. F. G.*, Pure Appl. Chem., **54**, 97 (1982)].

Таблица 16.12. Некоторые изолобальные фрагменты элементов *p*-блока и *d*-блока[a)]



[a)] Показано изображение и атомных, и гибридных орбиталей.

Третий метод, разработанный Ф. Стоуном[1], основывается на конденсации металлоорганических соединений, содержащих замещаемые лиганды, с ненасыщенными металлоорганическими соединениями. Ненасыщенными комплексами могут быть алкилидены металлов $L_nM{=}CR_2$, алкилидины металлов $L_nM{\equiv}CR$ или соединения с кратными связями металл—металл:



Для получения металлических кластеров чаще всего используют три метода: термическое отщепление CO от карбонилов металлов, конденсацию карбонильных анионов и нейтральных металлоорганических комплексов и конденсацию металлоорганических комплексов с ненасыщенными металлоорганическими соединениями.

16.12. Реакции

Некоторые примеры реакционной способности металлических кластеров уже упоминались при обсуждении методов их получения. К другим характерным реакциям кластеров относятся лигандное замещение, фрагментирование и протонирование.

[1] *Stone F. G. A.*, Pure Appl. Chem., **23**, 89 (1984).

а) Замещение и фрагментация

Поскольку связи M—M обычно сравнимы по прочности со связями M—L, часто существует тонкий баланс между лигандным замещением и фрагментацией кластера. Например, додекакарбонилтрижелезо(0) $[Fe_3(CO)_{12}]$ реагирует с трифенилфосфином в мягких условиях, образуя простые моно- и дизамещенные продукты, а также продукты фрагментации кластера:

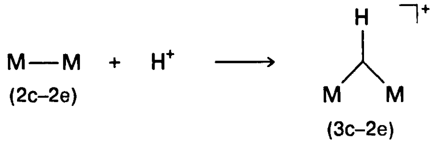
$$\begin{aligned} Fe_3(CO)_{12} + PPh_3 \rightarrow\ & Fe_3(CO)_{11}(PPh_3) \\ & + Fe_3(CO)_{10}(PPh_3)_2 + Fe(CO)_5 \\ & + Fe(CO)_4(PPh_3) + Fe(CO)_3(PPh_3)_2 + CO \end{aligned}$$

Однако при длительном проведении реакции или при повышенной температуре получаются только моноядерные продукты. Поскольку прочность связи M—M увеличивается вниз по группе, продукты замещения для тяжелых кластеров типа $[Ru_3(CO)_{10}(PPh_3)_2]$ или $[Os_3(CO)_{10}(PPh_3)_2]$ могут быть получены без заметной фрагментации на моноядерные комплексы.

В металлоорганических кластерах существует тонкое равновесие между лигандным замещением и фрагментацией кластера.

б) Протонирование

Склонность протонов присоединяться к атомам металла в кластерах даже более сильно выражена, чем в моноядерных карбонилах. Эта брёнстедовская основность кластеров согласуется с легкостью протонирования связей M—M с образованием формально (3c–2e)-связи, подобной связи в диборане:



Например:

$$[Fe_3(CO)_{11}]^{2-} + H^+ \rightarrow [Fe_3H(CO)_{11}]^-$$

Металлический кластерный анион более сильное основание, чем его нейтральный аналог. Мостик M—H—M — наиболее распространенный способ связи водорода в кластерах, но водород также может связывать в треугольник три атома металла или находиться внутри полиэдра из атомов металла.

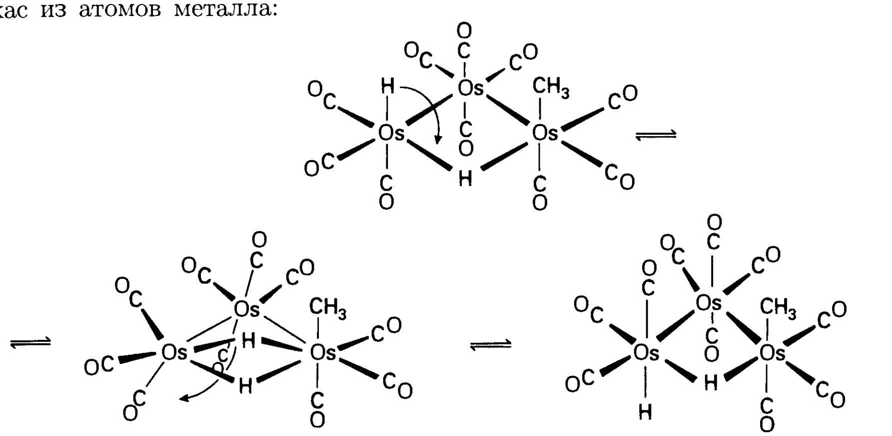
Склонность к протонированию атомов металла в кластерах выражена более сильно, чем в моноядерных карбонилах.

в) Лигандные превращения в кластерах

Превращения лигандов в металлических кластерах иногда напоминают превращения на единственном металлическом центре. Однако кластеры часто способ-

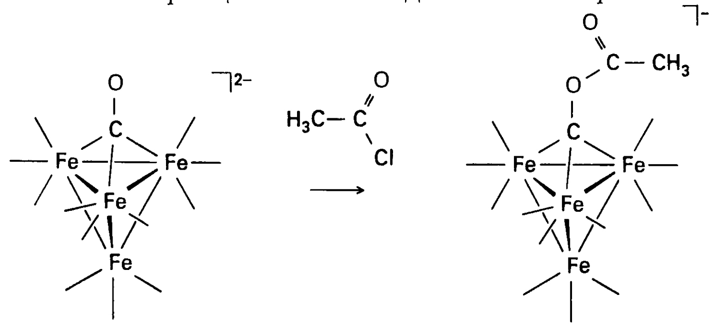
ствуют реакциям лигандов, потому что присутствие нескольких атомов металла рядом с лигандом обеспечивает дополнительные условия для взаимодействий. Два примера: в одном участвует лиганд CH_3, в другом — CO[1].

Осмиевый кластер $[Os_3(H_2)(CH_3)(CO)_{10}]$ претерпевает перенос атомов H в каркас из атомов металла:



Конечная равновесная смесь продуктов может терять лиганд CO. Подобный ряд превращений может происходить на каталитической поверхности металла. Однако химия поверхности металла не может быть так детально исследована, как это возможно в изучении кластерных соединений металлов. Для исследования растворов очень полезен метод ЯМР, а для твердых соединений точную структурную информацию обеспечивают рентгеноструктурный анализ и нейтронография.

И внедрение CO, и атака CO нуклеофилами также наблюдались в кластерах. Большой интерес представляют реакции, в которых атомы металла действуют согласованно и вызывают превращения лигандов. Один из примеров — удивительная легкость расщепления лиганда CO в кластере:

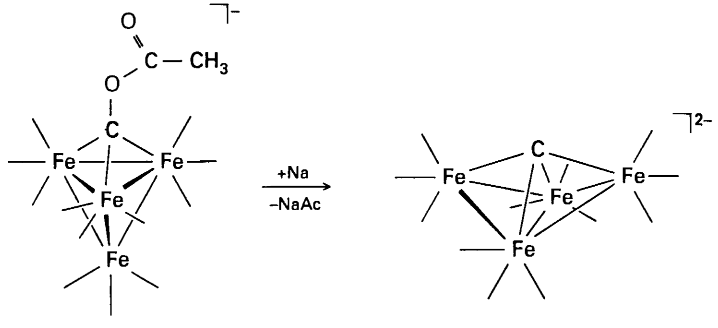


$[Fe_4(Co)_{12}(\mu_3\text{-}CO)]^{2-}$ $[Fe_4(CO)_{12}(\mu_3\text{-}COAc)]^{-}$

где Ac обозначает CH_3CO. Ацилирование кислородного атома CO наблюдается только в кластерах. Образованная таким образом ацетатная группа представляет собой хорошую уходящую группу и может быть удалена электронным

[1] *Lavigne G.*, «Cluster-assisted ligand transformation». In: The chemistry of metal cluster complexes, ed. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams, VCH, Wienheim, 1990, p. 201.

переносом на кластер, при этом сохраняется число электронов, когда уходит ацето-группа. Этот процесс приводит к образованию металлического карбидного кластера, углерод в нем имеет КЧ 4, но его окружение сильно отличается от тетраэдра:



$[Fe_4(CO)_{12}(\mu_3\text{-}COAc)]^{-}$ $[Fe_4(CO)_{12}(\mu_4\text{-}C)]^{2-}$

60

В пента- и гексажелезных кластерах углеродный атом найден в квадратно-пирамидальном и октаэдрическом окружениях. Из этих примеров и из других разделов неорганической химии (карбораны (разд. 10.6) и твердые карбиды металлов (разд. 10.10)) видно, что углерод участвует в образовании разнообразных по типу связей, которые не имеют аналогов в органической химии.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Несколько превосходных вводных учебников:

Elschenbroich Ch., Salzer A., Organometallics. VCH, Weinheim, 1992.
Powell P., Principles of organometallic chemistry. Chapman Et Hall, London, 1988.
Crabtree R. H., The organometallic chemistry of the transition metals. Wiley-Interscience, New York, 1994.
Yamamoto A., Organotransition metal chemistry. Wiley-Interscience, New York, 1986.
Lukehart C. M., Fundamental trasition metal organometallic chemistry. Brooks Cole, Belmont, 1985.

Более детальное изложение материала:

Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. В 2-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, 1989.
Comprehensive organometallic chemistry, ed. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel. Pergamon Press, Oxford, 1982 et seq. Этот многотомник обеспечивает введение и подробный обзор всех областей металлоорганической химии. Более свежие данные появились во втором издании (1995).
The chemistry of metal cluster complexes, ed. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams. VCH, New York, 1990.
Bochman M., Organometallics. Oxford University Press, 1994.

УПРАЖНЕНИЯ

16.1 Назовите вещества и нарисуйте структуры: а) $Fe(CO)_5$, б) $Ni(CO)_4$, в) $Mo(CO)_6$, г) $Mn_2(CO)_{10}$, д) $V(CO)_6$, е) $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$.

16.2 а) Изобразите η^2-взаимодействие 1,3-бутадиена с атомом металла; б) сделайте то же самое для η^4-взаимодействия.

16.3 Определите степень окисления атомов металла в а) $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2][BF_4]$, б) $Fe(CO)_5$, в) $[Fe(CO)_4]^{2-}$, г) $Co_2(CO)_8$.

16.4 Сосчитайте число валентных электронов для каждого атома металла в комплексах, приведенных в упражнениях 16.1 и 16.3. Отклоняются ли они от правила 18 электронов? Если да, то отражается ли это на их структуре или химических свойствах?

16.5 Приведите два общих метода получения простых карбонилов металлов и проиллюстрируйте ваш ответ уравнениями химических реакций. На каких предпосылках основаны выбранные методы: термодинамических или кинетических?

16.6 Предложите последовательность реакций для получения $Fe(diphos)(CO)_3$, исходя из металлического железа, CO, diphos ($Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) и других реактивов по вашему выбору.

16.7 Предположим, что дана серия трикарбонильных соединений металлов, обладающих симметрией C_{2v}, D_{3h} и C_s соответственно. Без использования справочного материала определите, какое вещество продемонстрирует максимальное число полос валентных колебаний CO в ИК спектре? Проверьте ваш ответ и укажите число ожидаемых полос для каждого случая с помощью табл. 16.5.

16.8 Соединение $Ni_3(C_5H_5)_3(CO)_2$ имеет единственную полосу поглощения CO при 1761 см$^{-1}$. Данные ИК спектроскопии указывают, что все C_5H_5 — пентагаптолиганды и, вероятно, находятся в одинаковом окружении. а) На основании этих данных предложите структуру. б) Согласуется ли число электронов для каждого атома металла в вашей структуре с правилом 18 электронов? Если нет, находится ли никель в той части периодической таблицы, где отклонения от правила 18 электронов обычны?

16.9 Определите, какой из двух комплексов а) $W(CO)_6$ или б) $Ir(CO)_2(PPh_3)_2Cl$ претерпевает более быстрый обмен с ^{13}CO. Обоснуйте свой ответ.

16.10 Какой из карбонилов металлов в каждой паре: а) $[Fe(CO)_4]^{2-}$ или $[Co(CO)_4]^-$, б) $[Mn(CO)_5]^-$ или $[Re(CO)_5]^-$ — будет более основным по отношению к протону? На каких закономерностях базируется ваш ответ?

16.11 Для каждой из следующих смесей реагентов приведите 1) уравнение возможной химической реакции, 2) структуру металлоорганического продукта, 3) основную причину, обусловливающую направление протекания реакции: а) метиллитий и $W(CO)_6$, б) $Co_2(CO)_8$ и $AlBr_3$.

16.12 Сколькими атомами C может присоединяться каждый из следующих лигандов к единственному атому металла, например кобальту: а) C_2H_4, б) циклопентадиенил, в) C_6H_6, г) бутадиен, д) циклооктатетраен?

16.13 Нарисуйте вероятные структуры и определите число электронов для а) $Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2$, б) η^4-циклобутадиен-η^5-циклопентадиенилкобальт, в) $(\eta^3\text{-}C_3H_5)Co(CO)_2$. Если число электронов отличается от 18, объяснимо ли отклонение с точки зрения периодических закономерностей?

16.14 Выпишите d-блок периодической системы. (На этом этапе вы не должны пользоваться периодической таблицей.) Укажите на этой таблице а) элементы, которые образуют 18-электронные нейтральные соединения Cp_2M; б) элементы 4-го периода, для которых простые карбонилы будут димерами; в) элементы 4-го периода, которые образуют нейтральные карбонилы с шестью, пятью и четырьмя карбонильными лигандами; г) элементы, которые чаще всего подчиняются правилу 18 электронов.

16.15 Руководствуясь правилом 18 электронов, укажите вероятное число карбонильных лигандов в а) $W(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_n$, б) $Rh(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_n$, в) $Ru_3(CO)_n$.

16.16 Приведите возможные уравнения реакций, отличающиеся от тех, что даны в тексте, которые демонстрируют применение анионных карбонилов металлов в формировании связей M—C, M—H и M—M′.

16.17 Предложите способ получения $MnH(CO)_5$, исходя из $Mn_2(CO)_{10}$ как источника Mn и других реактивов по вашему выбору.

16.18 Приведите возможную структуру продукта, полученного при взаимодействии $Mo(CO)_6$ сначала с LiPh, а затем с сильным карбокатионным реагентом $CH_3OSO_2CF_3$.

16.19 Приведите причины, объясняющие различие волновых чисел полос в ИК спектрах для следующих пар: а) $Mo(PF_3)_3(CO)_3$ 2040, 1991 см$^{-1}$, $Mo(PMe_3)_3(CO)_3$ 1945, 1851 см$^{-1}$; б) $MnCp(CO)_3$ 2023, 1939 см$^{-1}$, $MnCp^*(CO)_3$ 2017, 1928 см$^{-1}$.

16.20 Какое из соединений, вы полагаете, будет более устойчивым: $Rh(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ или $Ru(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$? Дайте возможное объяснение этого различия с точки зрения простых моделей связи.

16.21 Приведите уравнение осуществимой реакции превращения $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ в $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4COCH_3)$.

16.22 Нарисуйте симметризованные a_1'-орбитали для двух заслоненных лигандов C_5H_5, расположенных друг над другом, с общей симметрией D_{5h}. Определите s-, p- и d-орбитали атома металла, лежащего между кольцами, которые способны давать ненулевое перекрывание, и установите, сколько молекулярных a_1'-орбиталей может быть образовано.

16.23 Соединение $Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ легко реагирует с HF, образуя $[Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_6)]^+$, в то время как $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ реагирует с сильными кислотами, давая $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2H]^+$. В последнем соединении атом водорода присоединен к атому Fe. Приведите разумное объяснение этого различия.

16.24 Приведите возможный механизм (с вашими обоснованиями) для реакций: а) $[Mn(CO)_5(CF_2)]^+ + H_2O \rightarrow [Mn(CO)_6]^+ + 2HF$, б) $Rh(CO)(C_2H_5)(PR_3)_2 \rightarrow RhH(CO)(PR_3)_2 + C_2H_4$.

16.25 Сопоставьте основные химические характеристики металлоорганических комплексов d-элементов групп с 6-й по 8-ю и с 3-й по 4-ю с точки зрения: а) устойчивости лиганда $\eta^5\text{-}C_5H_5$; б) гидридного или протонного характера связей M—H; в) выполнения правила 18 электронов.

16.26 а) Какое число кластерных валентных электронов (КВЭ) характерно для октаэдрических и тригонально-призматических комплексов? б) Можно ли определить эти числа КВЭ на основании правила 18 электронов? в) Определите вероятную геометрию (октаэдр или тригональная призма) для $[Fe_6(C)(CO)_{16}]^{2-}$ и $[Co_6(C)(CO)_{15}]^{2-}$. (Атом C в обоих случаях находится в центре кластера и может рассматриваться как четырехэлектронный донор.)

16.27 Основываясь на изолобальных аналогиях, отберите группы, которые могли бы замещать группы, выделенные в соединениях:

а) $Co_2(CO)_9$**CH** OCH_3, $N(CH_2)_2$, $SiCH_3$

б) $(CO)_5Mn$**Mn(CO)$_5$** I, CH_2, CCH_3

16.28 Реакции лигандного замещения в металлических кластерах часто подчиняются ассоциативному механизму, предполагается, что сначала происходит разрыв связи M—M, что обеспечивает открытое координационное место для входящего лиганда. Если предполагаемый механизм применим, как вы считаете, какое соединение будет подвергаться более быстрому обмену с добавленным ^{13}CO: $Co_4(CO)_{12}$ или $Ir_4(CO)_{12}$? Предложите объяснение.

ЗАДАНИЯ

16.1 Предложите структуру продукта, полученного в реакции комплекса $[Re(CO)(\eta^5\text{-}C_5H_5)(PPh_3)(NO)]^+$ с $Li[HBEt_3]$. Последний содержит сильный нуклеофильный гидрид. Подробнее см. в [*Tam W., Lin G. Y., Wong W. K., Kiel W. A., Wong V., Gladysz J. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **104**, 141 (1982)].

16.2 Постройте качественную диаграмму молекулярных орбиталей для $Cr(CO)_6$, основываясь на симметризованных линейных комбинациях из приложения 4. Сначала рассмотрите влияние σ-связывания, а затем эффекты π-связывания. См. [*Albright T. A., Burdett J. K., Whangbo M. H.*, Orbital interaction in chemistry. Wiley-Interscience, New York, 1985].

16.3 Когда несколько лигандов CO присутствуют в карбониле металла, информацию о прочности индивидуальных связей можно получить из силовых постоянных, определенных по экспериментальным ИК частотам. В $Cr(CO)_5(PPh_3)$ *цис*-лиганды CO имеют бóльшие силовые постоянные, в то время как в $Ph_3SnCo(CO)_4$ силовые постоянные больше для *транс*-CO. Объясните, какой углеродный атом карбонильной группы будет чувствителен к нуклеофильной атаке в этих случаях. Подробности см. в [*Darensbourg D. J., Darensbourg M. Y.*, Inorg. Chem., **9**, 1691 (1970)].

16.4 Комплекс $Ru_2Cp_2(CO)_4$ в углеводородных растворах существует в виде трех изомеров, один из которых не содержит мостиковые группы CO и, вероятно, имеет почти свободное вращение вокруг связи Ru—Ru. Два других изомера имеют по два мостика CO; один имеет *цис*-расположение Cp и концевых лигандов CO, а другой — *транс*-расположение этих лигандов. В ИК спектре эта равновесная смесь изомеров в растворе дает полосы колебаний CO при 2030, 2024, 2021*, 1993, 1988, 1967*, 1945*, 1834 и 1795 $см^{-1}$. Полосы, отмеченные *, были отнесены к безмостиковому изомеру. Изменение ИК спектра при варьировании концентрации $AlEt_3$ показывает, что при средних концентрациях образуется вещество с более простым спектром: 2030, 2024, 1993, 1988, 1834 и 1679 $см^{-1}$. Когда концентрация $AlEt_3$ еще увеличивается, ИК спектр даже упрощается: 2046, 2011, 2006 и 1679 $см^{-1}$. Предложите химическое обоснование для упрощения ИК спектра при высоких концентрациях $AlEt_3$. Сопроводите ответ уравнениями химических реакций и интерпретацией ИК спектров для двух продуктов реакций. Подробности см. в [*Alich A. A., Nelson N. J., Strope D., Shriver D. F.*, Inorg. Chem., **11**, 2976 (1972)].

16.5 Комплекс диазота $Zr_2(\eta^5\text{-}Cp^*)_4(N_2)_3$ был выделен, и его структура определена на основе данных рентгеноструктурного анализа. Каждый атом циркония связан с двумя Cp* и одним концевым N_2. Третья молекула N_2 является мостиком между атомами циркония, и фрагмент ZrN=NZr почти линеен. Прежде чем консультироваться со статьей, напишите предполагаемую структуру этого соединения, учитывая данные спектра ЯМР ^1H этого соединения при −7 °C. Спектр представляет собой дублет, указывающий, что кольца Cp* имеют различное окружение. Несколько выше комнатной температуры эти кольца становятся эквивалентными во временной шкале ЯМР, и ЯМР ^{15}N указывает, что обмен N_2 между концевыми лигандами и растворенным N_2 коррелирует с процессом внутреннего взаимного превращения позиций лигандов Cp*. Предложите путь, по которому это равновесие может взаимопревращать позиции лигандов Cp*. Подробности см. в [*Manriquez J. M., McAlister D. R., Rosenberg E., Shiller H. M., Williamson K. L., Chan S. I., Bercaw J. E.*, J. Amer. Chem. Soc., **108**, 3078 (1978)].

16.6 Постройте качественную схему молекулярных орбиталей для $Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$, предполагая симметрию D_{5h} и используя симметризованные орбитали из приложения 4.

16.7 Если какое-либо из следующих утверждений неверно, предложите корректное противопоставление и приведите примеры, подтверждающие ваше исправление. а) Сигнал ЯМР в области сильного поля характерен для гидридного лиганда в металлоорганических комплексах элементов 8-й и 9-й групп. б) Карбены Фишера синтезированы из карбонильных соединений металлов начала d-блока. в) Появление синглета в спектре ЯМР ^1H циклооктатетраеновых комплексов металлов доказывает, что цикл действует как октагаптолиганд. г) Плоские квадратные 16-электронные соединения обычно подвергаются лигандному замещению по диссоциативному механизму. д) Связи металл—металл в кластерных соединениях обычно становятся слабее при переходе вниз по группе в d-блоке.

17 КАТАЛИЗ

В этой главе рассматривается катализ с точки зрения концепций металлоорганической и координационной химии. Особое внимание уделяется общим принципам: природе каталитических циклов, в которых регенерируется исходная форма катализатора, и сбалансированности элементарных стадий каталитического цикла, необходимой, чтобы он был эффективным. Успех каталитического процесса определяется многими требованиями: катализируемая реакция должна быть термодинамически выгодной и протекать в присутствии катализатора с заметной скоростью; катализатор должен обладать достаточной селективностью к необходимому продукту и работать достаточно долго, чтобы быть экономичным. Далее рассматриваются типы реакций, наиболее часто встречающихся в гомогенных каталитических процессах взаимных превращений углеводородов, и их возможные механизмы. Последняя часть этой главы посвящена гетерогенному катализу; будет показано, что, несмотря на разницу в терминологии, гомогенный и гетерогенный катализ имеют много общего. К сожалению, ни для одной из реакций механизмы окончательно не установлены, и остается широкое поле для совершения новых открытий.

Катализатором называют вещество, которое увеличивает скорость реакции, но не расходуется по мере ее протекания. Катализаторы широко распространены в природе и столь же широко используются в промышленных и лабораторных синтезах. По оценкам, не менее 1/6 всех производящихся промышленных продуктов получают с использованием катализаторов. В США 13 из 20 наиболее крупнотоннажных производств (табл. 17.1) основаны на каталитических реакциях. Например, основной этап в производстве важнейшего промышленного продукта — серной кислоты — состоит в каталитическом окислении SO_2 до SO_3. Аммиак, потребляемый в громадных количествах в промышленности и в сельском хозяйстве, получают каталитическим восстановлением азота водородом. Неорганические катализаторы используются также для получения важнейших органических реагентов и нефтепродуктов, например топлив или полиалкеновых пластмасс. Постоянно возрастает роль катализаторов и при решении экологических проблем — при уничтожении загрязнителей (например, катализаторы дожигания выхлопных газов автомобилей) и при развитии более «чистых» производств с меньшим количеством побочных продуктов. Особый класс биохимических катализаторов составляют ферменты; их химия подробно рассматривается в гл. 19.

Таблица 17.1. Основные продукты промышленного производства в США[a)]

Продукт	*Каталитический процесс*
Этилен	Крекинг углеводородов, гетерогенный
Серная кислота	Окисление SO_2, гетерогенный
Пропилен	Крекинг углеводородов, гетерогенный
1,2-Дихлорэтан	$C_2H_4 + Cl_2$; гетерогенный
Гидроксид кальция	Некаталитический
Аммиак	$N_2 + H_2$; гетерогенный
Мочевина	Исходное вещество — NH_3 (по каталитической реакции)
Фосфорная кислота	Некаталитический
Хлор	Электролиз
Этилбензол	Алкилирование бензола, гомогенный
Карбонат натрия	Некаталитический
Гидроксид натрия	Электролиз
Стирол	Дегидрирование этилбензола, гетерогенный
Азотная кислота	$NH_3 + O_2$; гетерогенный
Нитрат аммония	Исходные вещества — по каталитическим реакциям
Хлористый водород	То же
Акрилонитрил	$HCN + C_2H_2$; гомогенный
Сульфат аммония	Исходные вещества — по каталитическим реакциям
Оксид калия	Некаталитический
Диоксид титана	То же

[a)] Перечислены в порядке уменьшения тоннажности производства, данные за 1997 г. [Chemical and Engineering News, June 29, 1998].

Кроме экономического значения и вклада в улучшение условий жизни, катализаторы вызывают интерес еще и тем, с какой тонкостью и искусностью они действуют. В последние годы понимание механизмов каталитических реакций заметно углубилось благодаря доступности изотопномеченых молекул, совершенствованию методов определения скоростей реакций, развитию спектроскопических и дифракционных методов, а также прогрессу в точности квантово-химических расчетов.

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ

Катализатор называются «гомогенным», если он находится в той же фазе, что и реагенты, как правило, он растворен в жидкой реакционной смеси. Если катализатор находится в другой фазе, не содержащей реагентов, его называют «гетерогенным». В этой главе обсуждаются оба типа катализаторов. Как будет видно из дальнейшего, в их поведении очень много общего, однако гетерогенные катализаторы экономически более предпочтительны.

Для обозначения веществ, замедляющих реакции, иногда используют понятие «отрицательный катализатор». В данной книге этот термин не используется, поскольку такие вещества лучше рассматривать как **каталитические яды**, блокирующие одну или несколько элементарных стадий каталитического процесса.

17.1. Описание катализаторов

В присутствии катализатора реакция протекает быстрее (или, в ряде случаев, более специфично), поскольку при этом меняется ее механизм и понижается энергия активации. Для описания особенностей этого процесса в данном разделе будут определены основные понятия, с помощью которых характеризуют скорости и механизмы каталитических реакций.

а) Эффективность катализатора

Для характеристики эффективности катализатора часто используют **частоту оборотов реакции** N (прежнее название — число оборотов). Для простой реакции A → B, которую катализирует Q и скорость которой равна v,

$$\mathrm{A} \xrightarrow{\mathrm{Q}} \mathrm{B} \qquad v = \frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} \tag{1}$$

частота оборотов рассчитывается как

$$N = \frac{v}{[\mathrm{Q}]} \tag{2}$$

если в отсутствие катализатора скорость реакции пренебрежимо мала. Высокоактивный катализатор, в присутствии следовых количеств которого реакция идет с высокой скоростью, характеризуется высокой частотой оборотов.

В гетерогенном катализе скорость реакции определяют как скорость изменения количества продукта (а не изменения концентрации), а концентрацию катализатора заменяют его количеством в реакционной смеси. Определение числа активных центров на поверхности катализатора — очень трудная задача, и нередко в знаменатель вместо [Q] подставляют величину поверхности катализатора.

Высокоактивный катализатор, в присутствии следовых количеств которого реакция идет с высокой скоростью, характеризуется высокой частотой оборотов.

б) Каталитические циклы

Сущность катализа состоит в замкнутой последовательности (цикле) реакций, в которой расходуются реагенты, выделяются продукты и регенерируется исходная форма катализатора. Простой пример каталитического цикла с участием гомогенного катализатора — изомеризация аллилового спирта (3-оксипропена $CH_2{=}CHCH_2OH$) в пропаналь (CH_2CH_3CHO) на катализаторе $[CoH(CO)_3]$. Первая стадия состоит в координации реагента к катализатору. Образующийся комплекс претерпевает изомеризацию в пределах координационной сферы катализатора и затем распадается на продукт и исходную форму катализатора.

Как и все механизмы, этот цикл был предложен на основании ряда данных, методика сбора которых представлена на схеме 17.1. Многие из этапов,

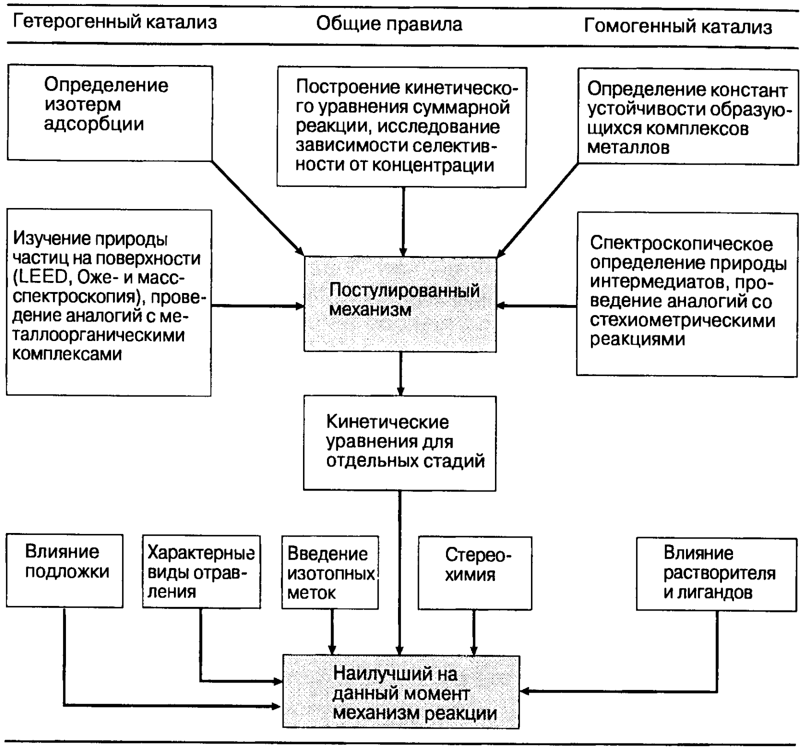


Схема 17.1. Изучение механизма катализа

приведенных на этой диаграмме, уже встречались в гл. 14 в связи с определением механизмов реакций замещения. Однако выяснение механизмов каталитических реакций осложняется тем, что одновременно протекают несколько точно сбалансированных реакций, которые, как правило, невозможно изучить по отдельности.

Предложенный механизм должен удовлетворять двум основным критериям достоверности: кинетические уравнения и стереохимия процесса должны согласовываться с экспериментальными данными. Если механизм предполагает образование интермедиатов, их обнаружение методами ЯМР и ИК спектроскопии также может указывать на его достоверность. Предполагаемые реакции переноса атомов можно проверить методом изотопных меток. Замена лигандов и субстрата также может предоставить важную информацию. Хотя кинетические данные и соответствующие уравнения определены для многих *полных* циклов, строго говоря, необходимо получить и уравнения для каждой отдельной стадии. Однако вследствие экспериментальных трудностей очень немногие каталитические циклы изучены настолько детально.

Сущность катализа состоит в замкнутой последовательности (цикле) реакций, в которой расходуются реагенты, выделяются продукты и регенерируется исходная форма катализатора.

в) Энергетика

Катализатор ускоряет реакцию за счет того, что становится возможным другой путь ее протекания с меньшей энергией активации Гиббса $\Delta^{\neq}G$. Важно рассмотреть изменение в ходе катализируемой реакции именно энергии Гиббса, а не просто энтальпийную или энергетическую диаграмму, поскольку новые элементарные стадии реакции, как правило, имеют совершенно другие значения энтропии активации[1]. Катализатор не оказывает никакого влияния на энергию Гиббса всей реакции в целом $\Delta_r G^\circ$, поскольку G является функцией состояния[2]. Эта разница иллюстрируется на рис. 17.1, откуда видно, что энергия Гиббса суммарной реакции одинакова на обоих энергетических профилях. Термодинамически невыгодные реакции нельзя сделать выгодными добавлением катализатора.

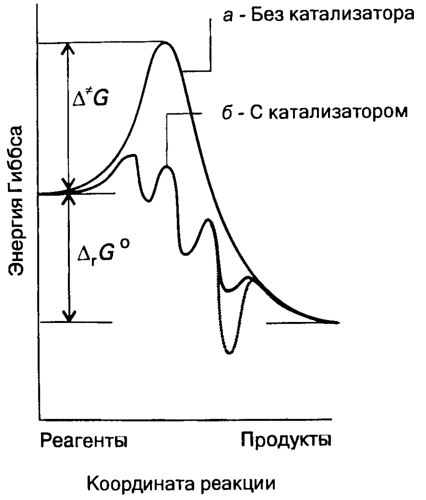


Рис. 17.1. Схематическое представление энергетики каталитического цикла. В отсутствие катализатора (*а*) реакция имеет бóльшую энергию Гиббса активации $\Delta^{\neq}G$, чем любой из этапов катализируемой реакции (*б*). Энергия Гиббса суммарной реакции ($\Delta_r G^\circ$) одинакова для случаев (*а*) и (*б*).

Рис. 17.1 показывает также, что профиль энергии Гиббса катализируемой реакции не содержит высоких пиков и глубоких ям. В присутствии катализатора механизм реакции меняется на другой, характеризующийся более пологим энергетическим профилем, имеющим совершенно иную форму. Однако не менее важно, что устойчивые (т. е. нелабильные) каталитические интермедиаты в циклах не образуются, а отщепление продукта — термодинамически выгодная стадия. Если (как показано серой линией на рис. 17.1) катализатор образует с реагентами устойчивый комплекс, то этот комплекс окажется основным продуктом реакции, на котором и завершится цикл. Аналогичным образом примеси могут подавлять активность катализатора, прочно связываясь с активными центрами, т. е. действуя как каталитические яды.

[1] Более детальное обсуждение этой проблемы см. в [*Haim A.*, «Catalysis: new reaction pathways, not just lowering of the activation energy». J. Chem. Educ., **66**, 731 (1989)].

[2] Иными словами, G зависит только от текущего состояния системы, а не пути ее эволюции к этому состоянию.

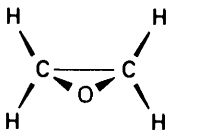
> Катализатор ускоряет реакцию за счет того, что становится возможным другой путь ее протекания с меньшей энергией Гиббса активации $\Delta^{\neq}G$. Профиль энергии Гиббса катализируемой реакции не содержит высоких пиков и глубоких ям.

17.2. Свойства катализаторов

Ускорение реакции — важный, но не единственный критерий оценки катализатора. Не менее важно, чтобы количество побочных продуктов было минимальным, а время жизни катализатора — длительным.

а) Селективность

Селективный катализатор обеспечивает хороший выход заданного продукта при минимуме побочных. В промышленных процессах хорошая селективность обеспечивает большую экономическую выгоду. Например, если при получении этиленоксида (**1**) окислением этилена кислородом использовать в качестве катализатора серебро, то наряду с основной протекает и конкурирующая, термодинамически более выгодная реакция окисления этилена до CO_2 и H_2O. Отсутствие селективности приводит к большим потерям этилена, поэтому химики пытаются получить более селективный катализатор для этой реакции. Селективность не важна лишь в случае нескольких простейших неорганических реакций, где термодинамически выгоден только один процесс, как, например, при синтезе аммиака из азота и водорода.



1 Этиленоксид

> Селективный катализатор обеспечивает хороший выход заданного продукта при минимуме побочных.

б) Время жизни

Для достижения экономической эффективности, необходимо, чтобы небольшое количество катализатора могло выдержать большое число циклов. Однако катализатор может разрушаться под действием побочных продуктов или примесей в исходных веществах. Например, многие катализаторы полимеризации алкенов разрушаются кислородом, поэтому при синтезе полиэтилена или полипропилена концентрация O_2 в исходных алкенах не должна превышать $10^{-7}\%$.

Некоторые катализаторы легко регенерировать. Например, металлические катализаторы риформинга углеводородов (при этом получается высокооктановый бензин) постепенно покрываются коксом, поскольку параллельно основно-

му процессу происходит и дегидрирование. Нанесенные на подложку частицы металла можно очистить, если периодически останавливать процесс и выжигать накопившийся кокс.

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

В этом разделе рассматривается ряд важных гомогенных каталитических реакций и описываются принятые для них механизмы (табл. 17.2). Как это часто бывает при изучении механизмов химических реакций, механизмы катализа

Таблица 17.2. Некоторые гомогенные каталитические процессы

Гидроформилирование алкенов (оксосинтез):

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[\text{или Pt(II)}]{\text{Co(I), Rh(I),}} RCH_2CH_2C(=O)H + RCH(Me){-}C(=O)H$$

Окисление алкенов (Вакер-процесс):

$$H_2C{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{\text{Pd(II) или Cu(II)}} H_3CC(=O)H$$

Карбонилирование метанола в уксусную кислоту (Монсанто-процесс):

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{[RhI_2(CO)_2]^-} H_3CC(=O)OH$$

Гидроцианирование бутадиена в адиподинитрил:

$$H_2C{=}CHCH{=}CH_2 + 2HCN \xrightarrow{Ni(P(OR)_3)_4} NCCH_2CH_2CH_2CH_2CN$$

Олигомеризация этилена:

$$nH_2C{=}CH_2 \xrightarrow{Ni} H_2C{=}CH(CH_2CH_2)_{n-2}CH_2CH_3$$

Дисмутация алкенов (метатезис олефинов)

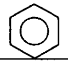
$$2H_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow{WOCl_4/AlCl_2Et} H_2C{=}CH_2 + H_3CCH{=}CHCH_3$$

Асимметричное гидрирование прохиральных алкенов:

$$(H)(R)C{=}C(COOR)(NHCOR) + H_2 \xrightarrow{[Rh(DiPAMP)_2]^+} RCH_2C^*(COOR)(NHCOR){-}H$$

90% L

Циклотримеризация ацетилена:

$$3CH{\equiv}CH \xrightarrow{Ni(acac)_2}$$ 

По данным из [*Halpern J.*, Inorg. Chim. Acta, **50**, 11 (1981)].

постоянно уточняются, а иногда их приходится отвергать в пользу других по мере накопления экспериментальных данных о процессе. Необходимо также помнить, что механизмы гомогенного катализа более доступны для детального исследования, чем гетерогенного, поскольку интерпретировать кинетические данные в первом случае, как правило, проще. Более того, частицы в растворе охарактеризовать нередко легче, чем на поверхности.

С практической точки зрения гомогенный катализ более привлекателен, поскольку селективность его нередко очень высока. В многотоннажных промышленных процессах гомогенные катализаторы предпочитают использовать для сильно экзотермических реакций, потому что тепло легче отвести от раствора, чем от твердой подложки гетерогенного катализатора.

17.3. Основные стадии каталитических циклов

В этом разделе рассматриваются пять типов реакций (в некоторых случаях и обратные им), которые в разных комбинациях составляют большинство каталитических циклов, предложенных для процессов взаимопревращения углеводородов. Этот перечень, несомненно, будет изменяться и увеличиваться, по мере того как знания о катализе будут углубляться в результате дальнейших исследований.

а) Координация лигандов и диссоциация

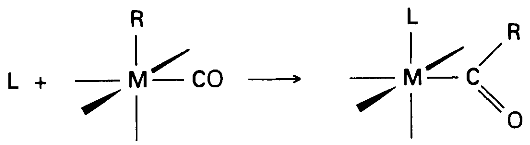
Для катализа молекулярных превращений обычно важно, чтобы координация реагентов к ионам металла катализатора и отщепление продуктов происходили одинаково легко. Оба процесса должны протекать с низкой энергией Гиббса активации, что наблюдается только у лабильных комплексов металлов. Эти лабильные комплексы относятся к **координационно ненасыщенным**, т. е. они имеют вакантное место в координационной сфере или, по крайней мере, слабокоординированный лиганд.

Плоскоквадратные 16-электронные комплексы координационно ненасыщены и часто используются для катализа органических реакций. В разд. 7.8 и 14.2 уже встречались ассоциативные реакции между плоскоквадратными комплексами и входящими группами. Эти легко протекающие реакции очень типичны для каталитических систем, содержащих комплексы типа ML_4, где M — Pd(II), Pt(II), Rh(I); примером может служить катализатор гидрирования $[Rh(PPh_3)_3Cl]$.

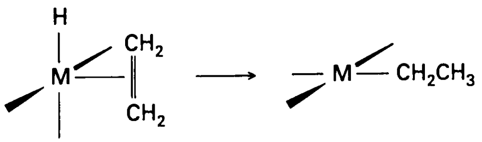
> Для катализа молекулярных превращений обычно важно, чтобы координация реагентов к ионам металла катализатора и отщепление продуктов происходили одинаково легко, поэтому часто используются координационно ненасыщенные комплексы.

б) Внедрение и отщепление (элиминирование)

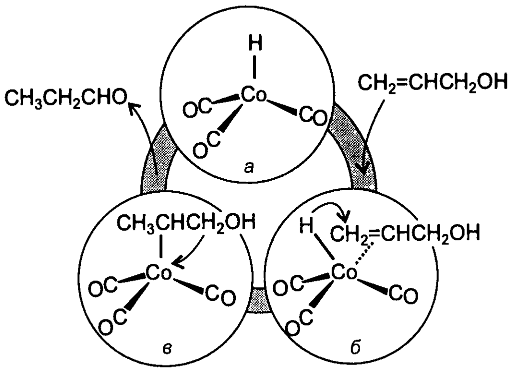
Миграция алкильных и гидридных лигандов к ненасыщенным лигандам, как в реакции



представляет собой пример реакции миграционного внедрения (или просто реакции внедрения, см. разд. 16.6). Другой пример — миграция водородного лиганда к координированному алкену с образованием координированного алкильного лиганда:

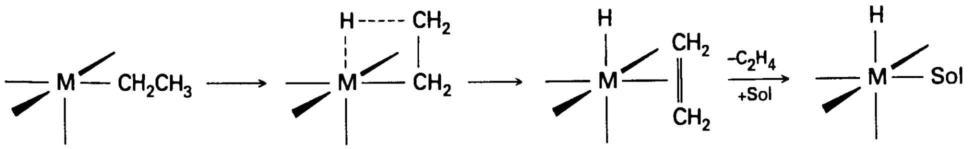


Превращение (*б*) в (*в*) в цикле 17.1 представляет собой миграцию водорода именно этого типа.



Цикл 17.1.

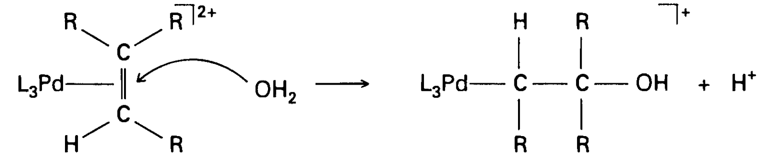
Обратной к внедрению является реакция отщепления (элиминирования). К этому типу реакций относится важный процесс β-элиминирования водорода (разд. 15.6) (Sol — растворитель):



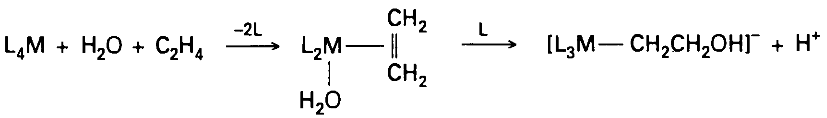
в) Нуклеофильная атака на координированные лиганды

Координация таких лигандов, как CO и алкены, к ионам металлов в положительных степенях окисления активирует координированные атомы углерода по отношению к реакциям с нуклеофилами. Реакции этого типа используются и в катализе, и в металлоорганической химии (гл. 16).

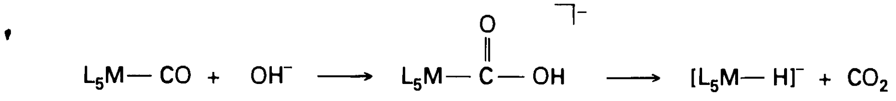
Гидратация этилена, связанного с Pd(II), — хороший пример такой активации. Стереохимия продуктов показывает, что реакция протекает путем прямой атаки на наиболее замещенный углеродный атом координированного алкена:



Возможно также, что при гидроксилировании координированного алкена сначала к комплексу металла присоединяется молекула воды, а затем происходит реакция внедрения:



Аналогичным образом координированный лиганд CO атакуется ионом OH^- по углеродному атому, при этом образуется лиганд -C(O)OH, который затем отщепляет CO_2:



Эта реакция была рассмотрена в разд. 16.6 в связи с образованием карбонилметаллатов. Предполагают, что эта стадия — важнейшая в реакции получения водорода, катализируемой карбонильными комплексами металлов или ионами металла на твердых поверхностях:

$$CO + H_2O \xrightarrow{\text{катализатор}} CO_2 + H_2$$

Координация лигандов типа CO и алкенов к ионам металлов в положительных степенях окисления активирует координированные атомы углерода по отношению к реакциям с нуклеофилами.

г) Окисление и восстановление

Комплексы металлов часто используют для каталитического окисления органических веществ. В каталитическом цикле ион металла обратимо меняет свою степень окисления[1)]. Наиболее часто используют одноэлектронные окислительно-восстановительные пары Cu^{2+}/Cu^{+}, Co^{3+}/Co^{2+} и Mn^{3+}/Mn^{2+}; известно и несколько двухэлектронных систем, например Pd^{2+}/Pd.

[1)] *Sheldon R. S., Kochi J. K.*, Metal-catalyzed oxidations of organic compounds. Academic Press, Boca Raton, 1981; *Henry P. M.*, Palladium-catalyzed oxidation of hydrocarbons. Reidel, Dordrecht, 1980.

Катализаторы, содержащие ионы металлов, используются в широких масштабах для окисления углеводородов, например *п*-ксилола (1,4-диметилбензола) в терефталевую (1,4-бензолдикарбоновую) кислоту. Как видно из приведенного ниже общего механизма, ионы металлов могут играть различные роли в этих процессах радикального окисления:

Инициирование цепи (In· — радикал-инициатор):

$$\mathrm{In\cdot + RH \longrightarrow InH + R\cdot}$$

Продолжение цепи:

$$\mathrm{R\cdot + O_2 \longrightarrow R{-}O{-}O\cdot}$$
$$\mathrm{R{-}O{-}O\cdot + R{-}H \longrightarrow R{-}O{-}O{-}H + R\cdot}$$

Обрыв цепи:

$$\mathrm{R\cdot + \cdot R \longrightarrow R_2}$$
$$\mathrm{R\cdot + R{-}O{-}O\cdot \longrightarrow R{-}O{-}O{-}R}$$
$$\mathrm{R{-}O{-}O\cdot + \cdot O{-}O{-}R \longrightarrow R{-}O{-}O{-}O{-}O{-}R \longrightarrow}$$
$$\mathrm{O_2 + \text{нерадикальные продукты}}$$

Ионы металлов влияют на протекание реакции, генерируя радикалы R–O–O·:

$$\mathrm{Co(II) + R{-}O{-}O{-}H \longrightarrow Co(ROOH) \longrightarrow Co(III)OH + R{-}O\cdot}$$
$$\mathrm{Co(III) + R{-}O{-}O{-}H \longrightarrow Co(II) + R{-}O{-}O\cdot + H^+}$$

Атом металла в этой паре реакций обратимо меняет степень окисления. Ионы металлов могут выступать и в качестве инициаторов

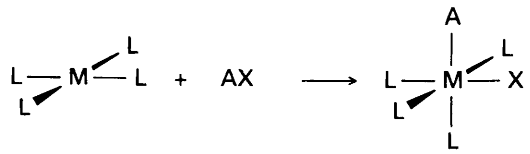
реакций. Например, предполагают, что в реакциях с участием аренов инициирование происходит по простой окислительно-восстановительной реакции:

$$\mathrm{ArCH_3 + Co(III) \longrightarrow \cdot ArCH_3^+ + Co(II)}$$

Комплексы металлов часто используют для каталитического окисления органических веществ, при этом в каталитическом цикле атом металла обратимо меняет свою степень окисления.

д) Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование

Как было показано в разд. 15.6 и 16.6, окислительное присоединение молекулы AX к комплексу приводит к разрыву связи A–X и координации образующихся фрагментов к центральному иону:



Восстановительное элиминирование — процесс, обратный окислительному присоединению, и часто следует за ним в каталитическом цикле.

Механизмы окислительного присоединения различны. В зависимости от условий протекания реакции и природы реагирующих веществ молекула AX может присоединяться по простой согласованной реакции, или присоединяются продукты ее гетеролитического (ионная пара) или гомолитического (радикальная пара) распада. Несмотря на такое разнообразие механизмов, найдено, что скорости окислительного присоединения алкилгалогенидов обычно располагаются в следующем порядке:

$$\text{первичный алкил} < \text{вторичный алкил} < \text{третичный алкил}$$
$$\mathrm{F \ll Cl < Br < I}$$

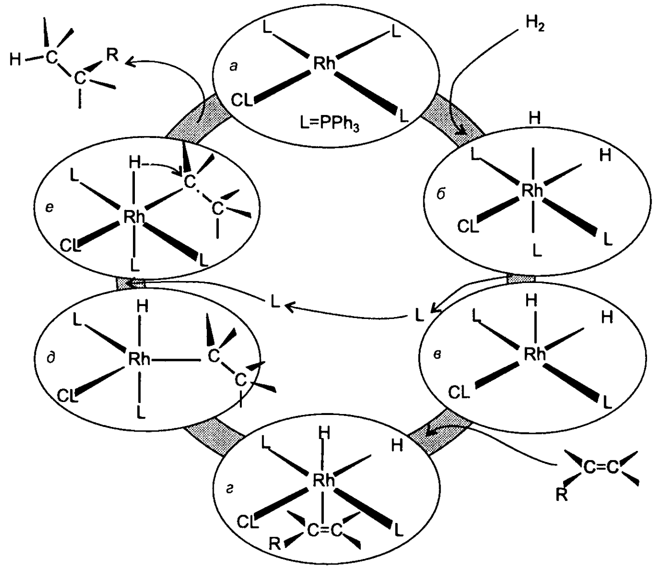
17.4. Примеры каталитических циклов

В данном разделе показано, как из нескольких индивидуальных стадий складывается каталитический цикл. Ниже приведены принятые на сегодняшний день механизмы нескольких типов широко распространенных каталитических реакций и обсуждается вопрос о том, как можно изменять активность и селективность катализатора. Как уже упоминалось, механизмы каталитических реакций установлены не столь достоверно, как механизмы простейших типов реакций; причина в том, что каталитический процесс включает целую серию реакций, которые экспериментатор почти не может контролировать. Кроме того, многие высокореакционные интермедиаты присутствуют в столь малых количествах, что не могут быть обнаружены спектроскопически. Таким образом, лучше всего разобраться в предложенных механизмах каталитических реакций, оценить их сложность и некоторую неопределенность и учесть, что в результате дальнейших исследований может появиться на свет совершенно другая схема тех же процессов.

Область применения гомогенного катализа можно оценить по данным табл. 17.1 и 17.2. Приведенные в них реакции включают гидрирование, окисление, а также множество других процессов. Нередко комплексы всех металлов одной группы проявляют каталитическую активность в какой-то реакции, но комплексы 4*d*-металлов, как правило, обладают оптимальными свойствами. Иногда это удается связать с большей склонностью комплексов 4*d*-металлов к реакциям замещения (в отличие от их 3*d*- и 5*d*-аналогов). Нередко в качестве катализаторов приходится использовать комплексы дорогих металлов, поскольку комплексы их более дешевых аналогов обладают значительно худшими каталитическими свойствами.

а) Гидрирование алкенов

Присоединение водорода к алкенам с образованием алканов термодинамически выгодно (например, для реакции гидрирования этилена в этан $\Delta_r G^\circ = -101$ кДж/моль). Однако скорость этих реакций при обычных условиях в отсутствие катализатора пренебрежимо мала. Для них разработаны как гомоген-



Цикл 17.2.

ные, так и гетерогенные катализаторы, которые используются в таких разных областях, как производство маргарина, лекарств и нефтепродуктов.

Один из наиболее хорошо изученных катализаторов — комплекс родия(I) $[Rh(PPh_3)_3Cl]$, называемый также катализатором Уилкинсона. Этот комплекс катализирует гидрирование большого числа различных алкенов при давлении водорода, близком к 1 атм и даже ниже. Основной цикл (цикл 17.2) для реакции гидрирования циклогексена катализатором Уилкинсона включает окислительное присоединение молекулы водорода к 16-электронному комплексу $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ (*а*) с образованием 18-электронного дигидридного комплекса (*б*). Отщепление фосфинового лиганда от (*б*) приводит к координационно ненасыщенному комплексу (*в*), который присоединяет алкен с образованием (*г*). Перенос водорода с атома Rh на координированный алкен приводит к промежуточному 16-электронному комплексу (*д*). Этот комплекс координирует фосфиновый лиганд с образованием (*е*), и миграция второго атома водорода приводит к восстановительному отщеплению алкана и выделению исходного комплекса (*а*), который вступает в следующий цикл. Имеется и параллельный более медленный цикл реакций (не показан), в котором сначала присоединяется алкен, а потом — молекула водорода.

Катализатор Уилкинсона очень чувствителен к природе фосфинового лиганда и реагирующего алкена. Аналогичные комплексы с алкилфосфиновыми лигандами не обладают каталитической активностью, поскольку алкилфосфиновые лиганды, по-видимому, связаны с атомом родия прочнее и отщепляются труднее, чем необходимо для эффективной работы катализатора. Кроме того, молекула алкена должна иметь соответствующие размеры: сильноразветвленные молекулы или стерически незатрудненный этилен в эту ре-

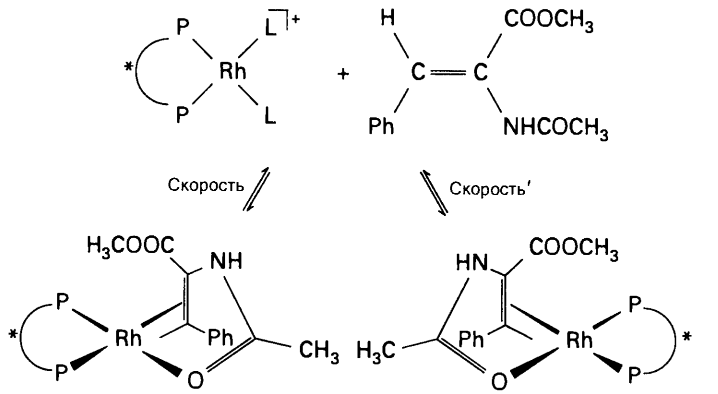


Рис. 17.2. Диастереомерные комплексы, которые могут образоваться из комплекса с хиральными фосфиновыми лигандами (*) и прохирального алкена.

акцию не вступают. Предполагается, что разветвленные молекулы не могут эффективно координироваться к катализатору, а этилен, напротив, образует с ним слишком прочный комплекс, не способный к дальнейшим превращениям. Эти наблюдения еще раз подчеркивают положение, высказанное ранее: каталитический цикл, как правило, представляет собой систему очень тонко сбалансированных реакций, и любое ее нарушение приводит к изменению механизма или блокированию каталитического цикла.

Катализатор Уилкинсона обычно используется в лабораторных синтезах и при производстве особо чистых химикатов. Родственные комплексы родия(I), содержащие хиральные фосфиновые лиганды, используются для проведения **энантиоселективных реакций**. Алкен, вступающий в реакцию гидрирования, должен быть **прохиральным**, т. е. обладать такой структурой, что в результате присоединения к иону металла образуется *R*- или *S*-хиральный комплекс[1] (рис. 17.2.). Такой комплекс может быть получен в двух диастереомерных формах в зависимости от способа координации алкена. В общем, устойчивость и реакционная способность диастереомеров различны, и в благоприятных случаях один из этих факторов приводит к энантиоселективности каталитической реакции.

Энантиоселективный катализатор гидрирования, содержащий хиральный фосфиновый лиганд DiPAMP (**2**), используется в «Монсанто компани» для получения *L*-ДОФА (**3**)[2]. Интересная особенность этого процесса состоит в том,

[1] Отнесение хирального центра к *R*- или *S*-типу производится следующим образом. Если связанный с центром атом с минимальным атомным номером находится под плоскостью рисунка, а атомные номера остальных трех атомов убывают в направлении по часовой стрелке, центр относится к *R*-типу; если в обратной последовательности — то к *S*-типу. Для случаев, когда лиганды имеют одинаковые атомные номера, разработаны дополнительные правила.

[2] *L*-ДОФА представляет собой хиральную аминокислоту, используемую для лечения болезни Паркинсона. О разработке этого катализатора и природе стереоселективности этой реакции см. [*Knowles W. S.*, Acc. Chem. Res., **16**, 106 (1983); *Halpern J.*, Pure Appl. Chem., **55**, 99 (1983)] соответственно.

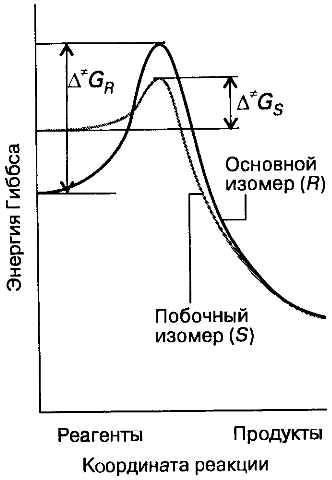
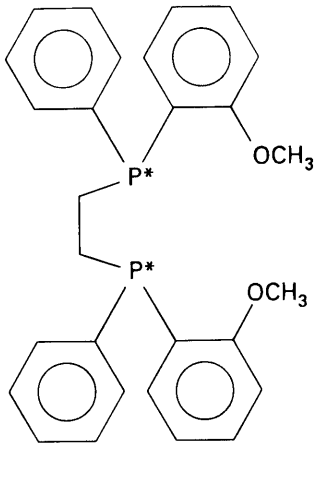
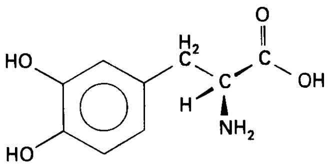


Рис. 17.3. Кинетически контролируемая стереоселективность. Обратите внимание, что $\Delta^{\neq}G_S < \Delta^{\neq}G_R$, поэтому побочный изомер вступает в реакцию быстрее, чем основной.



2 DiPAMP



3 L-ДОФА

что основной продукт образуется из изомера, который присутствует в растворе в меньшем количестве. Причина большей частоты оборотов реакции этого изомера заключается в разнице свободных энергий активации (рис. 17.3.) За счет правильного подбора лигандов эта область катализа быстро развивается и уже привела к получению многих важных лекарственных препаратов[1].

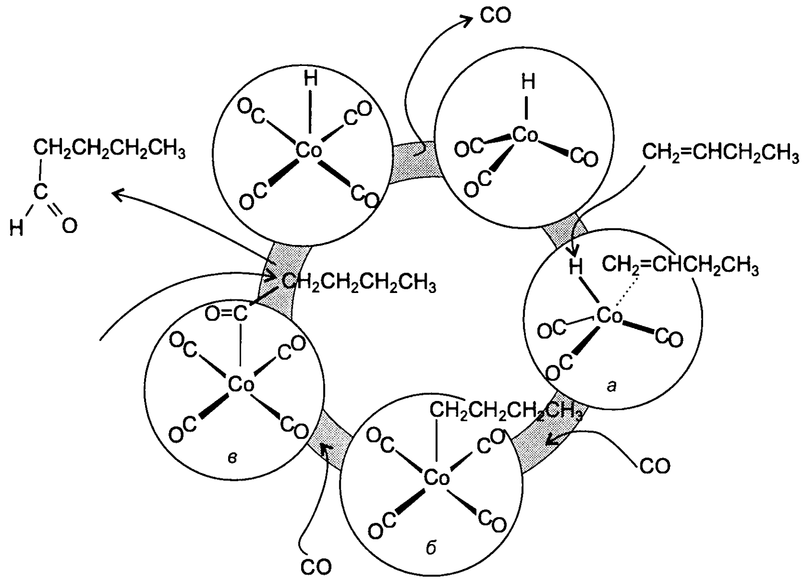
Катализатор Уилкинсона $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ и родственные комплексы Rh(I) используют для гидрирования большого числа различных алкенов при давлениях водорода, равных или меньших 1 атм.

б) Гидроформилирование

В **реакции гидроформилирования** алкен, CO и H_2 реагируют с образованием альдегида, содержащего на один атом углерода больше, чем исходный алкен:

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO$$

[1] *Nugent W. A., RajanBabu T. V., Burk M. J.*, «Beyond nature's chiral pool: enantioselective catalysis in industry». Science, **259**, 479 (1993).



Цикл 17.3.

В качестве катализаторов этой реакции используются комплексы кобальта и родия. Альдегиды, полученные по реакции гидроформилирования, обычно восстанавливают далее до спиртов, которые используют как растворители, пластификаторы или реагенты для синтеза поверхностно-активных веществ. Количество продуктов, получаемых по этой реакции, достигает миллионов тонн в год.

Термин «гидроформилирование» происходит от ранних предположений, что в этой реакции происходит присоединение формальдегида к алкену; он сохранился, несмотря на обнаруженный экспериментально совсем другой механизм. Реже употребляемый, но более правильный термин для обозначения этого процесса — **гидрокарбонилирование**. Общий механизм для этой реакции, катализируемой карбонильным комплексом кобальта, был предложен в 1961 г. Хеком и Бреслоу по аналогии с реакциями некоторых металлоорганических соединений (цикл 17.3). В общих чертах он вполне описывает процесс, но проверить все детали пока не удалось.

Согласно предполагаемому механизму, в системе сначала устанавливается предварительное равновесие, когда под высоким давлением из октакарбонилдикобальта и водорода образуется тетракарбонилгидридокобальт:

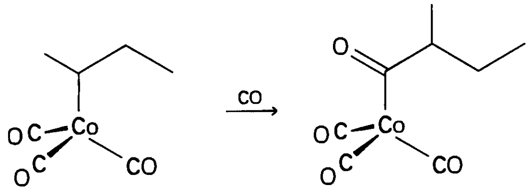
$$[Co_2(CO)_8] + H_2 \rightleftharpoons 2[CoH(CO)_4]$$

Этот комплекс, по-видимому, отщепляет CO с образованием координационно ненасыщенного комплекса $[CoH(CO)_3]$:

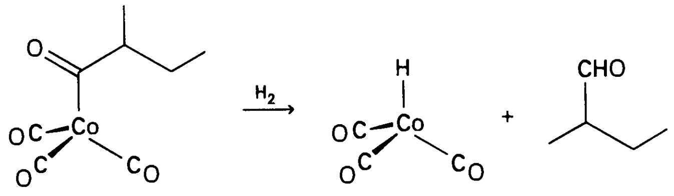
$$[CoH(CO)_4] \rightleftharpoons [CoH(CO)_3] + CO$$

Полагают, что $[CoH(CO)_3]$ координирует алкен с образованием продукта (*а*), в котором затем протекает реакция внедрения координированного гидридолиганда. На этой стадии продукт представляет собой алкановый комплекс (*б*). В присутствии CO под высоким давлением происходит реакция миграционного внедрения, приводящая к образованию ацильного комплекса (*в*), который удалось обнаружить методом ИК спектроскопии. Предполагается, что образование альдегида происходит либо в результате атаки молекулы H_2 (как показано в цикле 17.3), либо при реакции с сильной кислотой $[CoH(CO)_4]$. При этом регенерируется координационно ненасыщенный комплекс $[CoH(CO)_3]$.

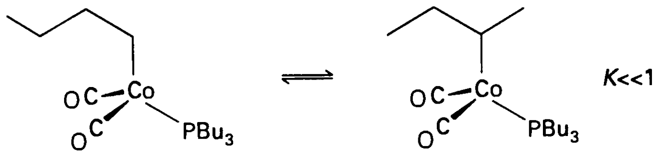
При катализе комплексами кобальта образуется заметное количество разветвленного альдегида. Этот продукт может образоваться из 2-алкилкобальтового интермедиата, возникающего при изомеризации (*а*) с последующим внедрением CO:



Гидрирование этого интермедиата приводит к образованию разветвленного альдегида:

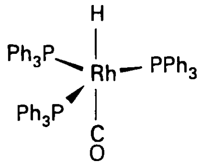


Если необходимо получить альдегид с неразветвленной цепью, как, например, при синтезе биоразлагаемых ПАВ, процесс изомеризации желательно подавить. Найдено, что при добавлении в реакционную среду алкилфосфинов селективность существенно возрастает. Одно из возможных объяснений состоит в том, что замена CO объемным лигандом делает невыгодным образование комплексов со стерически затрудненными 2-алкенами:



Это пример сильного влияния лигандов, не принимающих участие в основной реакции, на процесс катализа.

Выше уже было сказано об аномально высокой каталитической активности комплексов 4*d*-металлов. В полном соответствии с этим наблюдением, комплексы родия с фосфиновыми лигандами оказываются даже более эффективными катализаторами гидроформилирования, чем комплексы кобальта. Один из исходных комплексов, $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ (**4**), отщепляет трифенилфосфин и превращается в активный ненасыщенный 16-электронный комплекс $[RhH(CO)(PPh_3)_2]$, который катализирует реакцию гидроформилирования при умеренных температурах и давлении 1 атм. Эти условия отличаются от тех, которые необходимы для работы кобальтового катализатора: 150°C и 250 атм. Родийсодержащий катализатор удобен в лабораторной практике, так как может работать в обычных условиях. Поскольку селективность к образованию неразветвленных альдегидов у этого комплекса тоже очень высока, он может конкурировать с промышленным кобальтовым катализатором, модифицированным фосфиновыми лигандами.



4 $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$

Механизм гидрокарбонилирования, по-видимому, включает предварительную равновесную стадию, когда под высоким давлением из октакарбонилдикобальта и водорода образуется тетракарбонилгидридокобальт.

Пример 17.1. ***Влияние условий проведения процесса на каталитический цикл.***
Если давление CO превышает некоторое критическое значение, скорость гидроформилирования пентена-1 на кобальтовом катализаторе снижается. Предложите объяснение данного факта.

Ответ. Уменьшение скорости с ростом давления CO означает, что CO уменьшает концентрацию одной из форм катализатора. В данном случае имеет место равновесие

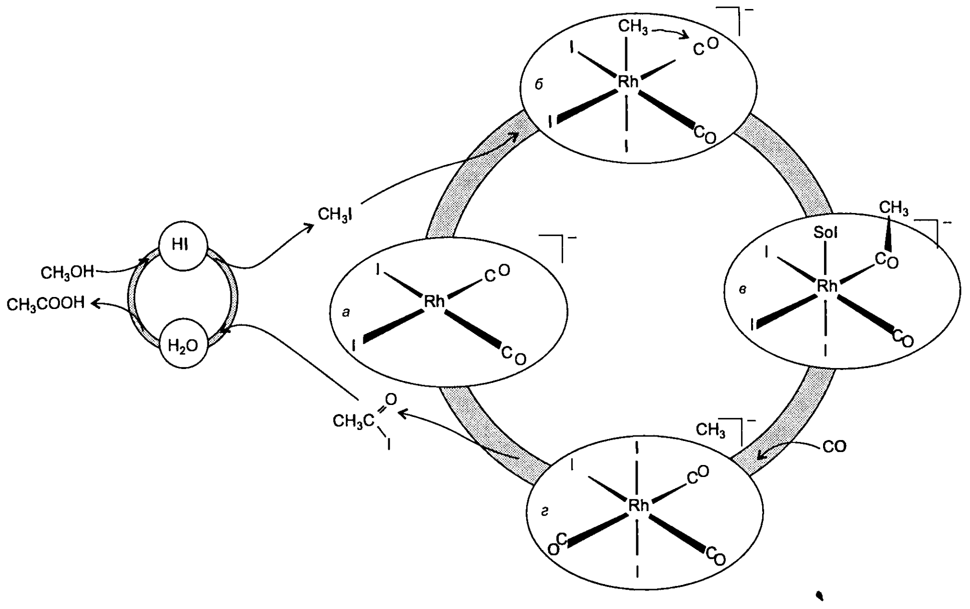
$$[CoH(CO)_4] \rightleftharpoons [CoH(CO)_3] + CO$$

и повышение давления CO понижает концентрацию $[CoH(CO)_3]$. Именно на основании этого наблюдения было постулировано образование $[CoH(CO)_3]$, обнаружить который в реакционной смеси спектроскопическими методами не удается.

Вопрос 17.1. Предскажите, какое влияние окажет добавление трифенилфосфина на скорость реакции гидроформилирования, катализируемой $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$.

в) Синтез уксусной кислоты (Монсанто-процесс)

Применявшийся столетиями метод получения уксусной кислоты состоял в действий аэробных бактерий на разбавленный водный раствор этанола, при этом



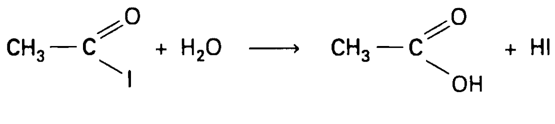
Цикл 17.4.

получался «винный уксус». Однако получение из него концентрированной уксусной кислоты для промышленных целей неэкономично. Используемый сейчас высокопроизводительный промышленный процесс основан на катализируемом соединениями родия карбонилировании метанола:

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{[Rh(CO)_2I_2]^-} CH_3COOH$$

Эта реакция катализируется соединениями всех трех металлов 9-й группы — кобальта, родия и иридия, но комплексы 4*d*-металла родия наиболее активны. Сначала использовались соединения кобальта, но разработанные в «Монсанто» родиевые катализаторы позволили резко снизить себестоимость процесса за счет понижения давления реакционной смеси. В результате **Монсанто-процесс** сейчас используется во всем мире.

Основной каталитический цикл в этом процессе — цикл 17.4. При обычных условиях проведения реакции лимитирующей стадией оказывается окислительное присоединение метилиодида к 16-электронному четырехкоординационному комплексу $[Rh(CO)_2I_2]^-$ (*а*), при этом образуется шестикоординационный 18-электронный комплекс $[(H_3C)Rh(CO)_2I_3]^-$ (*б*). Следующая стадия состоит в миграционном внедрении молекулы CO с образованием 16-электронного ацильного комплекса (*в*). Координация CO приводит к 18-электронному комплексу (*г*), который в результате восстановительного элиминирования молекулы ацетилиодида превращается в исходный комплекс $[Rh(CO)_2I_2]^-$. Ацетилиодид разлагается водой, при этом регенерируется HI:

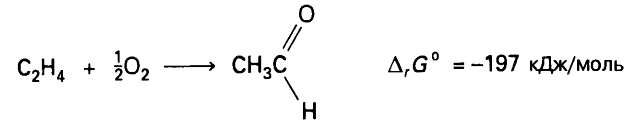


В этой каталитической системе иодид-ион незаменим. Его особые свойства определяются рядом факторов. Во-первых, из метилгалогенидов метилиодид присоединяется к катализатору с наибольшей скоростью. Во-вторых, мягкое основание I^- легко присоединяется к мягкой кислоте $[Rh(CO)_2I_2]^-$ с образованием пятикоординационного комплекса $[Rh(CO)_2I_3]^{2-}$, который присоединяет метилиодид быстрее, чем четырехкоординационный комплекс[1].

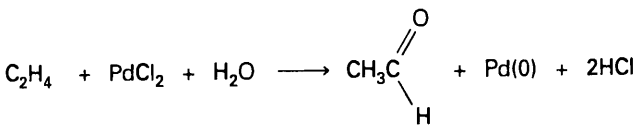
Монсанто-процесс представляет собой катализируемое комплексами родия(I) карбонилирование метанола с образованием уксусной кислоты.

г) Окисление алкенов (Вакер-процесс)

Вакер-процесс в основном используют для получения ацетальдегида из этилена:



Этот процесс был разработан в конце 1950-х гг. в «Вакер-консорциуме электрохимической промышленности» (Германия), и его открытие ознаменовало начало эпохи получения различных химикатов непосредственно из продуктов переработки нефти[2]. Хотя промышленное значение этого процесса сейчас невелико, механизм его достаточно интересен. Предполагается, что начальным этапом служит реакция

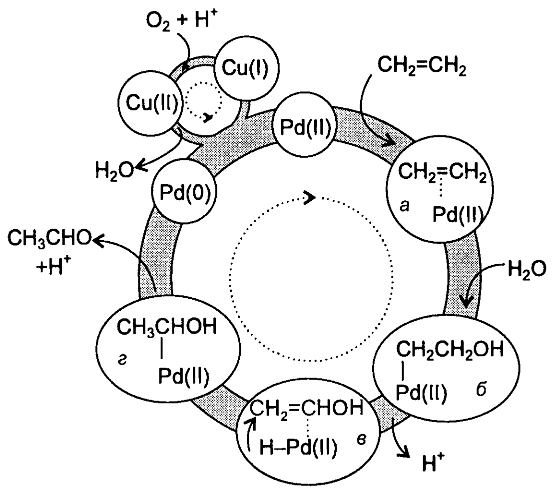


Точная химическая природа Pd(0) не установлена, однако он, по-видимому, присутствует в виде комплекса. Медленное окисление Pd(0) до Pd(II) кисло-

---

[1] Следует отметить еще одну особенность иодид-иона: из всех галогеноводородов иодоводород быстрее и с бо́льшим выходом реагирует с метанолом с образованием метилгалогенида. — (*Прим. перев.*)

[2] Этилен и другие алкены — исходные реагенты для Вакер-процесса и многих других нефтехимических синтезов — получают термическим крекингом насыщенных углеводородов.



Цикл 17.5.

родом воздуха катализируется добавкой Cu(II), при этом вероятный механизм процесса таков:

$$\mathrm{Pd(0)} + 2[\mathrm{CuCl_4}]^{2-} \longrightarrow \mathrm{Pd^{2+}} + 2[\mathrm{CuCl_2}]^- + 4\mathrm{Cl}^-$$

$$2[\mathrm{CuCl_2}]^- + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} + 2\mathrm{H^+} + 4\mathrm{Cl^-} \longrightarrow 2[\mathrm{CuCl_4}]^{2-} + \mathrm{H_2O}$$

Общая схема процесса приведена в цикле 17.5. Детальные стереохимические исследования родственных систем показали, что гидратация комплекса алкена с Pd(II) (*а*) происходит посредством атаки H_2O из раствора на координированную молекулу этилена, а не внедрением координированной ОН-группы[1]. За стадией гидратации с образованием (*б*) следуют еще две, связанные с изомеризацией координированной молекулы спирта. На первом этапе происходит β-элиминирование водорода с образованием (*в*), а миграционное внедрение приводит к образованию (*г*). Отщепление молекулы ацетальдегида и иона H^+ формирует Pd(0), который окисляется опять до Pd(II) с участием вспомогательного катализатора, содержащего Cu(II).

Координация к Pt(II) также активирует алкены по отношению к нуклеофильной атаке, но только соединения палладия представляют собой эффективные катализаторы. Основная причина уникальности соединений палладия (4*d*-металл) кроется в большей лабильности его комплексов по сравнению с их платиновыми (5*d*-металл) аналогами. Более того, окисление Pd(0) в Pd(II) термодинамически более благоприятно, чем окисление Pt(0) в Pt(II).

Вакер-процесс используют для получения ацетальдегида из этилена и кислорода; алкеновые лиганды, координированные к Pt(II), также вступают в реакции нуклеофильного присоединения, но только соединения палладия являются эффективными катализаторами.

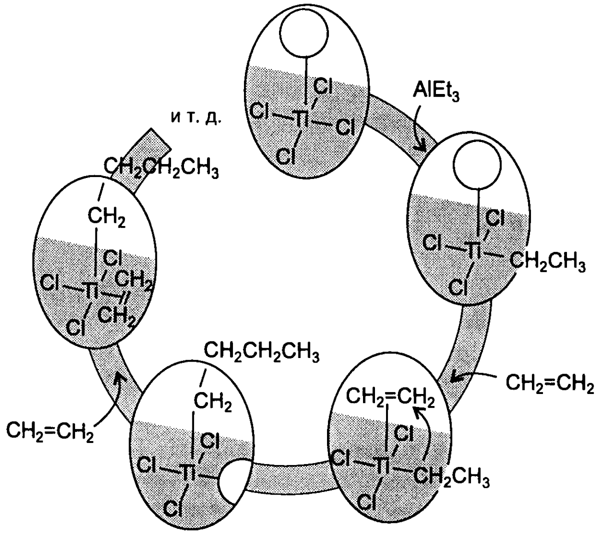
[1] Детали этого механизма остаются предметом дискуссий. См. [*Parshall G. W., Ittle S. D.*, Homogeneous catalysis. Wiley, New York, 1992] и литературу, цитируемую в этой книге.

д) Полимеризация алкенов

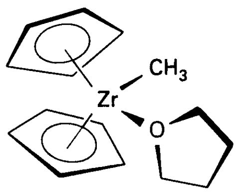
Полиалкены, один из наиболее широко распространенных классов синтетических полимеров, обычно получают с использованием металлоорганических катализаторов, или находящихся в растворе, или нанесенных на поверхность. В последнем случае катализаторы гетерогенные, однако они рассматриваются в этом разделе из-за важности их гомогенных аналогов.

В 1950-х гг. К. Циглер, работая в Германии, разработал катализатор для полимеризации этилена, основанный на продуктах реакции $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$, а вскоре после этого Дж. Натта в Италии использовал катализаторы этого типа для стереоспецифичной полимеризации пропилена. При получении катализатора сначала образуется $TiCl_3$, который выделяется в полимерной форме и используется в виде тонкого порошка. Эти открытия вызвали настоящий прорыв в производстве упаковочных, конструкционных и многих других материалов. **Катализатор Циглера—Натта** и еще один хромсодержащий катализатор представляют собой твердые частички; реакция происходит на дефектах кристаллической структуры, где атомы титана координационно ненасыщенны.

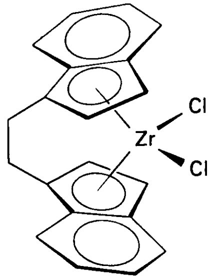
Механизм этой реакции в деталях до сих пор неизвестен, наиболее правдоподобной считается схема, предложенная Косси и Арлманом (цикл 17.6). Реакция начинается с переноса алкильной группы с триалкилалюминия на атом титана на поверхности; молекула этилена координируется на соседнее вакантное место (показано пустым кружком). Затем координированная молекула алкена вступает в реакцию миграционного внедрения. При этом возникает еще одна вакансия, таким образом, реакция продолжается и происходит рост цепи. Освобождение полимерной цепочки от металла происходит путем β-элиминирования водорода, при этом цепь обрывается. Стереоспецифичность



Цикл 17.6.



5 $[Zr(Cp)_2(CH_3)(thf)]^+$

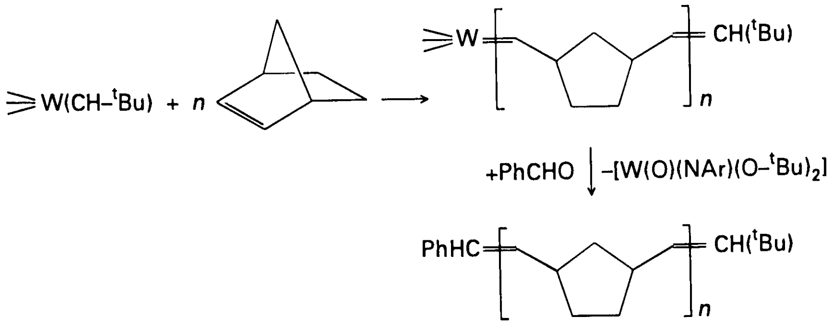


6

процесса полимеризации отражает наличие стерических ограничений на способ ориентации молекулы алкена в координационной сфере по отношению к растущей цепи. Часть катализатора теряется, оставаясь связанной с молекулами полимера, однако из-за высокой эффективности катализатора потери эти ничтожны.

Гомогенные катализаторы, родственные катализаторам Циглера—Натта, дают дополнительную информацию о природе процесса полимеризации и играют значительную роль в промышленности. Один из таких катализаторов — металлоценовый комплекс $[(\eta^5\text{-}Cp)_2Zr(CH_3)L]^+$ (**5**), который катализирует полимеризацию алкенов посредством последовательных реакций внедрения; полагают, что при этом алкен непосредственно координируется к электрофильному центру — атому циркония[1]. Этот тип гомогенных катализаторов используется в промышленности для синтеза ряда специальных полимеров. С помощью хирального циркониевого катализатора (**6**) можно получить оптически активный полипропилен.

Циклические алкены, кроме циклогексена, могут вступать в реакцию **полимеризации с раскрытием цикла**, которая катализируется некоторыми металлоорганическими комплексами[2]:



[1] *Jordan R. F.*, J. Chem.Educ., **65**, 285 (1988).

[2] *Grubbs R. H., Tumas W.*, Science, **243**, 907 (1989); *Schrock R. H.*, Acc. Chem. Res., **23**, 158 (1990).

В реакциях этого типа молекула алкена внедряется в связь металл — углерод в металлокарбене, что приводит к новому металлокарбеновому комплексу с более длинной цепью в карбене. Последующие реакции внедрения приводят к росту цепи. Полимеризация такого типа термодинамически выгодна за счет выделения энергии при разрыве напряженного цикла. Известно много металлокарбенов, катализирующих реакции такого типа; при этом нередко наблюдается **живая полимеризация**. Одна из особенностей живой полимеризации состоит в том, что процесс проходит до тех пор, пока не будет израсходован весь мономер, при добавлении которого реакция самопроизвольно продолжается. Полимеры, полученные таким методом, практически монодисперсны (с очень узким распределением молекулярных масс). Этот факт объясняется отсутствием реакций переноса цепи с одного активного центра на другой, поэтому на каждом каталитическом центре формируется цепочка одинаковой длины. Процесс полимеризации завершают, проводя гидролиз активных центров.

Для проведения полимеризации алкенов используют катализаторы Циглера—Натта; механизм их действия предложен Косси и Арлманом. Циклоалкены, кроме циклогексена, могут полимеризоваться с раскрытием цикла; реакция катализируется рядом металлоорганических комплексов.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Гетерогенные катализаторы очень широко используются в промышленности. Одно из привлекательных свойств этих твердых веществ — их устойчивость при высоких температурах, из-за чего реакции с их участием можно проводить при весьма различных условиях. Другая причина их широкой распространенности — отсутствие дополнительных стадий для отделения катализатора от продуктов реакции. В типичном процессе газообразные или жидкие реагенты входят в трубчатый реактор с одного конца и проходят через пористую подложку, на которую нанесен катализатор, а продукты собирают на выходе с другого конца реактора. Столь же просто устроен каталитический конвертер, используемый для окисления CO и углеводородов и восстановления оксидов азота, содержащихся в выхлопных газах двигателей (рис. 17.4).

17.5. Природа гетерогенного катализа

Данные о структуре гетерогенного катализатора иногда можно получить с помощью электронографии или других методов исследования молекул, сорбированных на поверхности монокристаллов. Однако такие исследования обычно проводятся в условиях сверхвысокого вакуума, которые совершенно отличаются от условий протекания реакций. Практически применяемые гетерогенные катализаторы — это материалы с высокоразвитой поверхностью, они могут состоять из нескольких фаз и работают при давлениях 1 атм и выше. В ряде случаев в качестве катализатора служит все вещество с большой площадью поверхности; в этом случае говорят об **однородном катализаторе**. Один из примеров — цеолит ZSM-5, в его структуре содержатся каналы, по которым

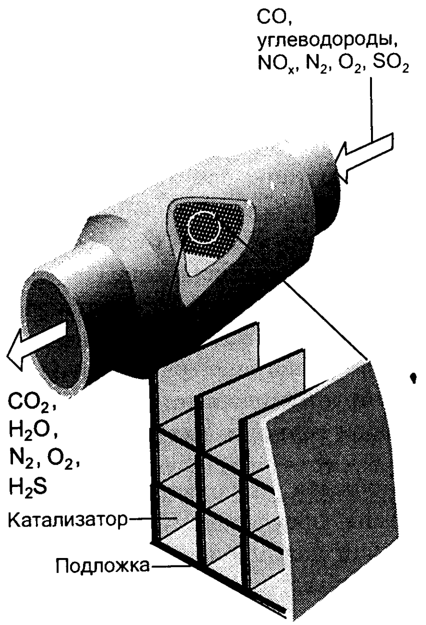


Рис. 17.4. Реактор для проведения гетерогенного катализа. Этот автомобильный каталитический конвертер окисляет CO и углеводороды и восстанавливает оксиды азота и серы. Металлический катализатор наносится на керамические «соты», которые в этом случае более пригодны, чем подложка из незакрепленных частиц.

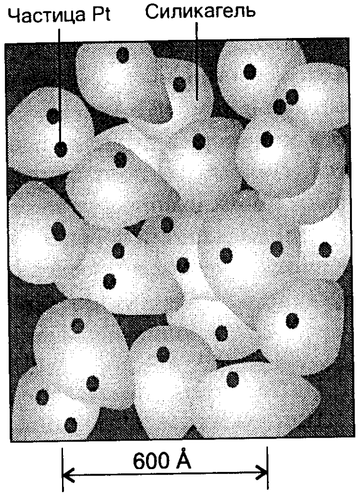


Рис. 17.5. Схематическое изображение металлических частиц, нанесенных на силикагель.

диффундируют реагирующие молекулы. Чаще используют **многофазные катализаторы**. Они состоят из вещества с сильноразвитой поверхностью, служащего подложкой, на которую нанесен активный катализатор (рис. 17.5)[1].

а) Поверхность и пористость

Обычное плотное твердое вещество непригодно в качестве катализатора, поскольку его поверхность очень мала. Например, α-Al_2O_3 — плотный материал с малой поверхностью — используется в качестве подложки гораздо реже, чем микрокристаллический γ-Al_2O_3 с высокой удельной поверхностью. Развитой поверхностью обладают материалы, состоящие из очень мелких частичек, связанных в прочную структуру (рис. 17.5); 1 г вещества, используемого в качестве подложки для катализатора, имеет примерно ту же площадь, что и теннисный корт. Аналогично, кварц не используется в качестве подложки для катализаторов, но формы SiO_2 с высокой удельной поверхностью, например силикагели, находят очень широкое применение.

[1] Подробнее о различиях между однородными и многофазными катализаторами см. [*Thomas J. M.*, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., **12**, 1673 (1988)].

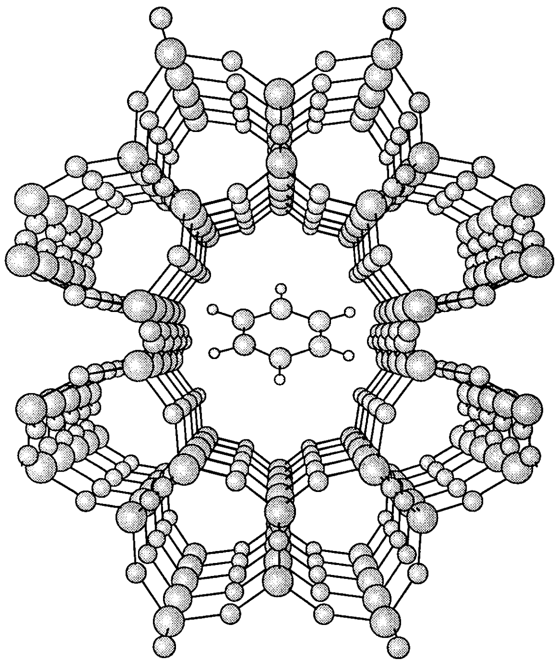


Рис. 17.6. Структура цеолита «Тета-1». Внутри одного из каналов показана сорбированная молекула бензола. (С разрешения [*Dyer A.*, An introduction to molecular sieves. Wiley, Chichester, 1988].)

И γ-Al_2O_3, и силикагель метастабильны, но при обычных условиях они не переходят в стабильные формы (α-Al_2O_3 и кварц соответственно). γ-Al_2O_3 получают дегидратацией гидроксида алюминия:

$$2AlO(OH) \xrightarrow{\Delta} \gamma\text{-}Al_2O_3 + H_2O$$

Аналогичным образом силикагель получают подкислением растворов силикатов с образованием $Si(OH)_4$, который при стоянии быстро превращается в гидратированный силикагель. Гидрат теряет основную массу адсорбированной воды уже при легком нагревании. Структуру этих материалов можно увидеть с помощью электронного микроскопа; она представляет собой нечто похожее на гравий с бесформенными пустотами между сцепленными зернами (рис. 17.5).

Цеолиты (разд. 10.14) служат примерами однородных катализаторов[1]. Их получают в виде мельчайших кристаллов, которые содержат длинные каналы и полости, чье расположение определяется кристаллической структурой (рис. 17.6). Отверстия этих каналов различны в разных кристаллических формах цеолита, обычно диаметр самого узкого места составляет от 3 до 10 Å. Цеолиты сорбируют только малые молекулы, способные разместиться в каналах. Эта селективность и размещение каталитических активных центров внутри полостей позволяют контролировать каталитические реакции в такой степени, которая недостижима в случае силикагеля или γ-Al_2O_3. Синтез новых цеолитов и других твердых веществ, селективных к размеру и форме молекул,

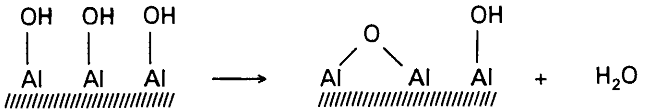
[1] Введение в кристаллохимию и каталитические свойства цеолитов см. в [*Dyer A.*, An introduction to zeolite molecular sieves. Wiley, Chichester, 1988].

а также введение активных центров в их структуру представляют собой интенсивно развивающуюся современную область исследований (см. разд. 10.14).

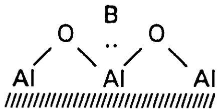
Селективность цеолитов к размеру и форме молекул наряду с размещением активных центров внутри полостей позволяет контролировать каталитические реакции, что невозможно в случае силикагеля или γ-Al_2O_3.

б) Кислотные и основные центры на поверхности

При контакте с воздухом поверхность γ-Al_2O_3 покрывается адсорбированными молекулами воды. Дегидратация при 100–150°C приводит к десорбции воды, но поверхностные OH-группы сохраняются и действуют как слабые брёнстедовские кислоты:



При еще более высоких температурах соседние OH-группы конденсируются с выделением молекул H_2O, и образуются незащищенные кислотные (Al^{3+}) и основные (O^{2-}) льюисовские центры (**7**). На жесткой поверхности эти центры могут сосуществовать и не образовывать комплексов Льюиса «кислота — основание». Поверхностные кислотные и основные центры обладают высокой каталитической активностью в реакциях дегидратации спиртов и изомеризации алкенов. Аналогичные активные центры существуют и в полостях ряда цеолитов.



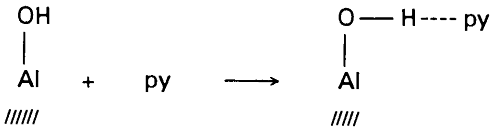
7

Поверхностные кислотные и основные центры обладают высокой каталитической активностью в реакциях дегидратации спиртов и изомеризации алкенов.

Пример 17.2. ***Использование ИК спектров для исследования взаимодействия молекул с поверхностями.***

ИК спектры содержащих водородные связи комплексов пиридина (py) с льюисовскими кислотами (например, (py)$AlCl_3$) показывают, что полосы около 1540 $см^{-1}$ характерны для водородной связи, а в области 1465 $см^{-1}$ — для кислотно-основного взаимодействия по Льюису. Образец γ-Al_2O_3 выдержали при 200°C, охладили и выдержали в парах пиридина. В ИК спектре наблюдалась полоса около 1540 $см^{-1}$ и отсутствовала полоса при 1465 $см^{-1}$. Другой образец отожгли при 500°C и также после охлаждения выдержали в парах пиридина. В ИК спектре этого образца наблюдались обе полосы. Объясните эти данные на основании описанного выше механизма процесса дегидратации γ-Al_2O_3. (Из подобных экспериментов получают основную информацию о химической природе поверхности γ-Al_2O_3.)

Ответ. При 200°C теряется поверхностная вода, но группы OH^-, связанные с Al^{3+}, остаются. Эти группы проявляют слабую кислотную активность, что подтверждают цветные индикаторы и полосы в ИК спектре около 1540 $см^{-1}$, и образуют с молекулами пиридина водородные связи:



При нагревании до 500°C большинство OH-групп разрушается, но не все. Бóльшая часть алюминия присутствует уже в виде поверхностных ионов Al^{3+} и образует с пиридином комплексы Al–NC_5H_5, но некоторая — в виде Al–OH, о чем свидетельствует наличие обеих полос в ИК спектре.

Вопрос 17.2. Если описанный выше механизм дегидратации γ-Al_2O_3 справедлив, каковы будут интенсивности полос при 1540 и 1465 $см^{-1}$ в ИК спектре образца, обработанного таким же образом, как описано выше, но отожженного при 900°C?

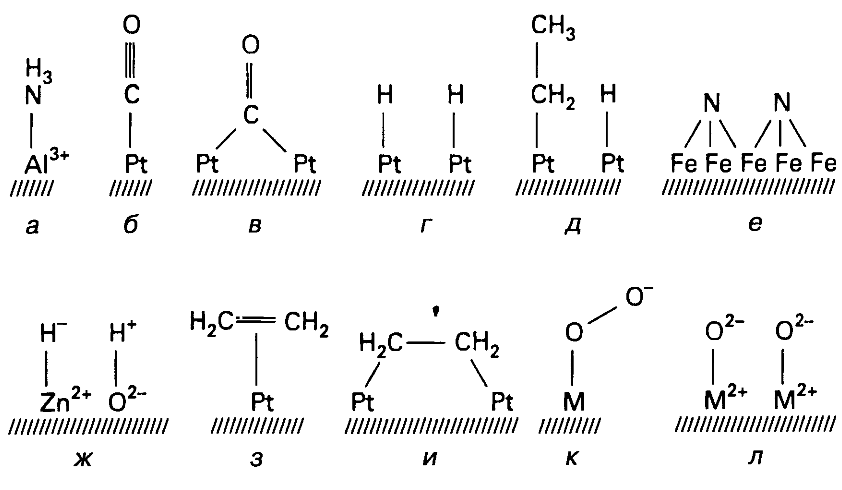
в) Поверхностные атомы металла как активные центры

Для получения катализаторов металлические частицы часто наносят на подложку, например, тонкоизмельченный платинорениевый сплав, нанесенный на поверхность γ-Al_2O_3, используется для катализа взаимопревращений углеводородов, а платинородиевый сплав на той же подложке используют в катализаторах очистки выхлопных газов в автомобильных конвертерах. У частички металла диаметром около 25 Å примерно 40% атомов расположены на поверхности, а большие расстояния между такими частичками препятствуют их слиянию в компактный металл. Большая доля поверхностных атомов — важное достоинство этих частиц, особенно для таких металлов, как платина или еще более дорогой родий.

Поверхностные атомы металлических кластеров могут формировать связи типа M–CO, M–CH_2R, M–H или M–O (табл. 17.3). О характере лигандов, сорбированных на поверхности, часто судят по их ИК спектрам, которые сравнивают с ИК спектрами известных металлоорганических или неорганических комплексов. Так, с помощью ИК спектроскопии можно обнаружить концевые и мостиковые группы CO и углеводородные лиганды на поверхности металла, их спектры подобны спектрам соответствующих дискретных металлоорганических комплексов. В случае сорбированной молекулы N_2 ситуация обратная, поскольку она была обнаружена методом ИК спектроскопии раньше, чем были получены и охарактеризованы комплексы диазота.

Развитие новых методов исследования поверхностей монокристаллов существенно расширило наши знания о частицах, которые могут присутствовать в каталитических реакциях. Например, десорбция молекул с поверхностей (термическая или вызванная атомной или ионной бомбардировкой) в сочетании с масс-спектральным анализом десорбата дает информацию о его химической природе. Аналогичным образом Оже- и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия дают информацию об элементном составе поверхностей.

Таблица 17.3. Хемосорбированные лиганды на поверхностях



а) Аммиак, сорбированный на льюисовских кислотных центрах (Al^{3+}) γ-Al_2O_3.
б), *в*) CO, координированный к поверхности платины.
г) Водород, диссоциативно хемосорбированный на платине.
д) Этан, диссоциативно хемосорбированный на платине.
е) Азот, диссоциативно хемосорбированный на железе.
ж) Водород, диссоциативно хемосорбированный на ZnO.
з) Этилен, η^2-координированный к атому платины.
и) Этилен, связанный с двумя атомами платины.
к) Кислород, связанный с поверхностью металла в виде супероксид-иона.
л) Кислород, диссоциативно хемосорбированный на поверхности металла.
[*Burwell R. L., Jr.*, «Heterogeneous catalysts». Survey of Progress in Chemistry, **8**, 2 (1977)].

Дифракция медленных электронов (LEED) дает информацию о структуре поверхностей монокристаллов и о расположении на ней адсорбированных молекул, если таковые имеются. Важное открытие, сделанное с помощью этого метода, состоит в том, что адсорбция малых молекул может привести к изменению структуры поверхности. При десорбции структура поверхности нередко восстанавливается. Сканирующая туннельная микроскопия — непревзойденный метод поиска адсорбата на поверхностях. Этот очень мощный метод позволяет получать контурные диаграммы поверхностей монокристаллов с разрешением, близким к атомным размерам[1].

[1] Обзор этих и других современных методов диагностики поверхностей и их применение в исследовании катализа на поверхности см. в обзоре [*Samorjai G. A.*, In: Surface chemistry and catalysis. Wiley, New York, 1994].

Хотя большинство современных методов невозможно напрямую применить к исследованию многофазных катализаторов (катализаторов на подложках), они помогают выяснить, какого сорта частицы могут возникать на поверхностях, и описать структуры, которые могут выступать в качестве интермедиатов каталитических реакций. Эти методы могут оказать при изучении гетерогенного катализа ту же помощь, что и рентгенография и спектроскопия для характеристики модельных комплексных соединений и предшественников катализаторов в гомогенном катализе.

Терминальные и мостиковые группы CO на поверхностях можно идентифицировать по ИК спектрам; спектры многих углеводородных лигандов на поверхностях очень напоминают спектры дискретных комплексов с этими лигандами.

17.6. Стадии катализа

Между стадиями гомогенных и гетерогенных каталитических циклов существует очень много общего[1].

а) Хемосорбция и десорбция

Адсорбция молекул на поверхности нередко проводит к их активации точно так же, как их вхождение в координационную сферу комплекса. Десорбция молекул продукта, необходимая для освобождения активных центров поверхности, аналогична диссоциации комплекса в гомогенном катализе.

Перед использованием гетерогенный катализатор обычно активируют. Это понятие достаточно обобщенное; часто активация означает десорбцию с поверхности катализатора сорбированных молекул, например воды с поверхности γ-Al_2O_3. В других случаях это означает получение активных центров с использованием химических реакций, например восстановление частиц оксида и получение активных частиц металла.

Активированная поверхность характеризуется способностью сорбировать инертные и реакционноспособные газы. Если химических связей между атомами поверхности и молекулами адсорбата не образуется, говорят о **физической адсорбции**; если такие связи образуются — о **хемосорбции (химической адсорбции)** (рис. 17.7). Низкотемпературную физическую адсорбцию инертного газа, например азота, удобно использовать для определения полной поверхности твердых веществ, в то время как хемосорбцию используют для определения количества активных центров. Например, с помощью диссоциативной хемосорбции водорода на платине, нанесенной на подложку, можно определить количество атомов платины на поверхности.

Взаимодействие малых молекул с поверхностью металла напоминает их взаимодействие с комплексами тех же металлов в низких степенях окисления. Данные табл. 17.4 показывают, что хемосорбция CO происходит на очень многих

[1] Развитие представлений о механизмах гетерогенного катализа интересно и содержательно изложено в [*Burwell R. L., Jr.*, Chemtech, **17**, 586 (1987)].

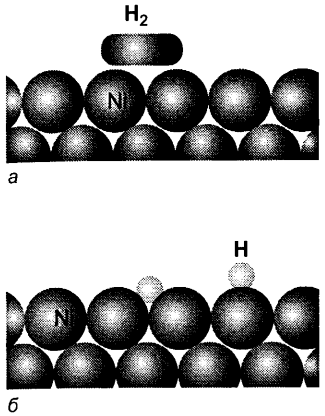


Рис. 17.7. Схематическое представление физической адсорбции (*а*) и хемосорбции (*б*) водорода на поверхности металлического никеля.

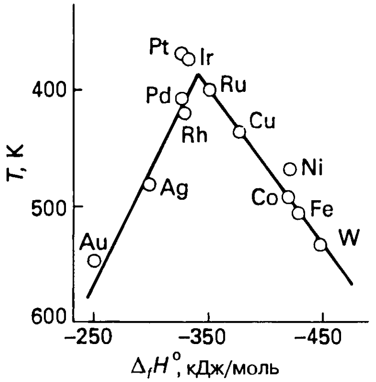


Рис. 17.8. Диаграмма зависимости температуры, отвечающей заданной скорости разложения муравьиной кислоты, от устойчивости соответствующего формиата металла (т. е. энтальпии его образования) [*Rootsaert W. J. M., Sachtler W. M. H.*, Z. Physik. Chem., **26**, 16 (1960)].

Таблица 17.4. Способность металлов к хемосорбции простых молекул

	Газы						
	O_2	C_2H_2	C_2H_4	CO	H_2	CO_2	N_2
Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os	+	+	+	+	+	+	+
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	+
Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	+	+
Mn, Cu	+	+	+	+	±	+	+
Al, Au	+	+	+	+	–	–	–
Na, K	+	+	–	–	–	–	–
Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, b, As, Sb, Bi	+	–	–	–	–	–	–

+ Сильная хемосорбция, ± слабая, – не наблюдается [*Bond G. C.* Heterogeneous catalysis. Oxford University Press, 1987, p. 29].

металлах, гораздо меньше металлов способно к хемосорбции N_2. Точно так же, очень многие металлы способны образовывать карбонилы и очень немногие — комплексы с молекулярным азотом. Более того, как и в молекулярных карбонилах, на поверхности металлов методом ИК спектроскопии были обнаружены и мостиковые, и терминальные (концевые) группы CO. Диссоциативная хемо-

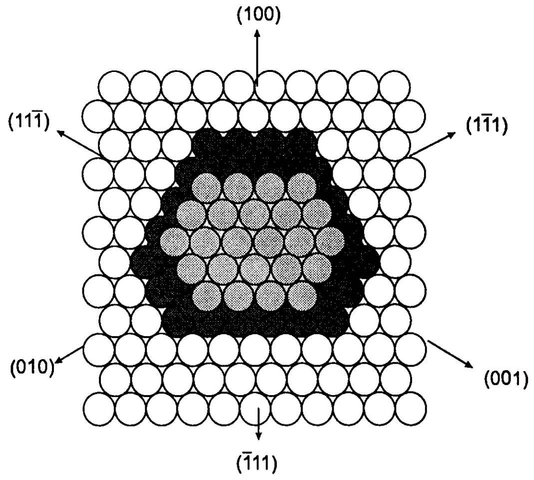


Рис. 17.9. Различные кристаллографические плоскости на поверхности металла, которые могут соприкасаться с молекулами газов-реагентов. ($\bar{1}11$), ($1\bar{1}1$) и т. п. — плоскости с гексагональной плотнейшей упаковкой. Плоскости (100), (010) и т. д. представляют собой квадратные сетки из атомов.

сорбция водорода — это своего рода аналог окислительного присоединения H_2 к комплексам металлов.

Хотя адсорбция очень важна для гетерогенного катализа, взаимодействие реагента с активным центром не должно быть слишком сильным; в противном случае все активные центры будут заняты молекулами адсорбата и дальнейшая реакция станет невозможна. Этим во многом объясняется ограниченный набор металлов, которые могут служить активными катализаторами. Каталитическое разложение муравьиной кислоты на поверхности металлов

$$HCOOH \xrightarrow{M} CO + H_2O$$

дает хороший пример зависимости между адсорбцией и каталитической активностью. Реакция проходит быстрее всего на поверхностях металлов, формиаты которых обладают «промежуточной» устойчивостью (рис. 17.8). График на рис. 17.8 — пример диаграммы, типичной для многих каталитических реакций. Суть дела в том, что переходные металлы начала *d*-блока образуют очень прочные соединения на поверхности, а благородные металлы конца *d*-блока, например серебро или золото, напротив, очень неустойчивые. И то и другое затрудняет каталитический процесс. Между этими явно невыгодными случаями располагаются металлы групп с 8-й по 10-ю, каталитическая активность которых очень высока; она достигает максимума у платиновых металлов (группа 10). В разд. 17.4 уже обсуждалась высокая активность комплексов тех же металлов в гомогенном катализе реакций углеводородов.

Активные центры гетерогенных катализаторов неравноценны, на поверхности плохо закристаллизованной (γ-Al_2O_3) или аморфной (силикагель) подложки располагается много разных центров. Однако даже хорошо закристаллизованные частички металла неоднородны. Поверхности кристаллических тел сформированы различными кристаллографическими плоскостями, обладающими характерным расположением атомов (рис. 17.9). Кроме того, на поверхностях кристаллов металлов встречаются дефекты, например ступеньки, где

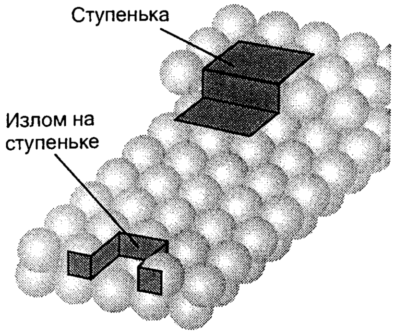


Рис. 17.10. Схематическое изображение дефектов поверхности — ступенек и изломов.

атомы металла имеют более низкие координационные числа (рис. 17.10). Эти координационно ненасыщенные места обладают максимальной реакционной способностью. В результате различные активные центры на поверхности могут выполнять разные функции в каталитических процессах. Многообразие типов активных центров часто приводит к низкой селективности гетерогенных катализаторов по сравнению с их гомогенными аналогами.

Хотя адсорбция очень важна для гетерогенного катализа, взаимодействие реагента с активным центром не должно быть слишком сильным, в противном случае активные центры будут заняты и дальнейшая реакция станет невозможна.

б) Миграция по поверхности

В гл. 16 уже упоминалось, что металлоорганические кластеры часто бывают нежесткими. Поверхностным аналогом стереохимической подвижности в кластерах является диффузия, к настоящему времени накоплено большое количество данных о диффузии хемосорбированных молекул и атомов на поверхности металла. Например, сорбированные атомы водорода и молекулы CO могут перемещаться по поверхности частицы металла. Эта подвижность очень важна для каталитических реакций, поскольку позволяет молекулам реагентов «находить» друг друга на поверхности. Скорости поверхностной диффузии (миграции) измерить нелегко, поэтому достоверные данные начали появляться лишь недавно.

Адсорбированные атомы и молекулы мигрируют по поверхности металлов.

17.7. Примеры

Гетерогенные катализаторы ускоряют многие промышленные процессы. В этом разделе рассмотрено несколько важных примеров. Несмотря на кажущуюся аналогию между первыми двумя процессами: гидрированием этилена и синтезом аммиака (т. е. гидрированием азота) — в этих процессах используются совершенно разные катализаторы и условия. Примером кислотного катализа служит изомеризация ароматических соединений на цеолитах. Завершает этот раздел описание катализа на электроде электрохимической ячейки.

а) Гидрирование алкенов

Важной вехой в развитии гетерогенного катализа стало сделанное в 1900 г. Полем Сабатье открытие, что никель катализирует гидрирование алкенов. Первоначально Сабатье пытался получить $Ni(C_2H_4)_4$ по аналогии с синтезом $Ni(CO)_4$, проведенным Мондом, Лангером и Квинке (разд. 16.4). Однако, когда он пропустил этилен над нагретым никелем, то обнаружил этан. Это заинтересовало Сабатье, и он пропустил над никелем смесь этилена и водорода. Выход этана оказался очень высоким, и вскоре началось бурное развитие промышленных синтезов на основе этого процесса.

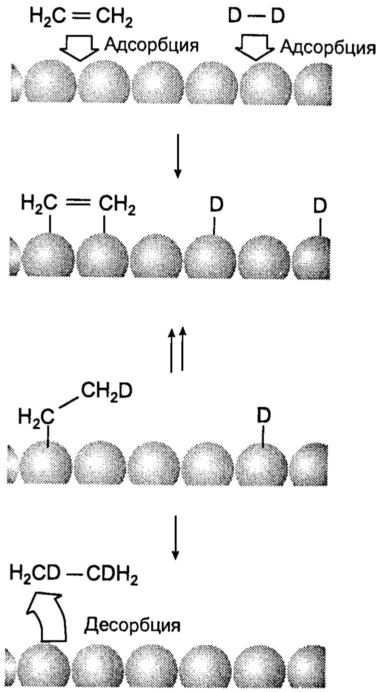


Рис. 17.11. Схематическое изображение дейтерирования этилена на поверхности металла.

Предполагается, что гидрирование алкенов на частицах металлов протекает во многом так же, как и в комплексах металлов. Как показано на рис. 17.11, молекула H_2, диссоциативно хемосорбированная на поверхности, мигрирует к адсорбированной молекуле этилена, при этом на поверхности образуются сначала этильная группа, а затем этан. Для процесса гидрирования этилена дейтерием в присутствии платины простой механизм, приведенный на рис. 17.11, предсказывает образование 1,2-дидейтероэтана $DCH_2{-}CH_2D$. В действительности образуется смесь всех возможных соединений $C_2H_{6-n}D_n$. Именно поэтому средняя стадия на рис. 17.11 показана как обратимый процесс; скорость

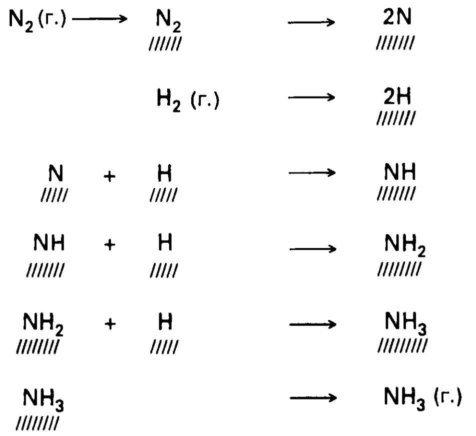
обратной реакции должна быть больше, чем скорость реакций образования и десорбции этана.

При гидрировании алкенов на частицах металла, нанесенных на подложку, молекула H_2 диссоциирует на поверхности и затем мигрирует к адсорбированной молекуле алкена, образуя сперва алкил, связанный с поверхностью, а затем молекулу алкана.

б) Синтез аммиака

Синтез аммиака уже обсуждался с разных точек зрения (разд. 8.14 и 11.2). В этом разделе внимание сосредоточено только на каталитических стадиях цикла. Образование аммиака при 25°C термодинамически выгодно и экзотермично ($\Delta_r G° = -16{,}5$ кДж/моль, $\Delta_r H° = -46{,}1$ кДж/моль, $\Delta_r S° = -99{,}4$ Дж/(моль·K)). Отрицательное значение энтропии отражает образование двух молекул аммиака из четырех молекул исходных веществ.

Очень высокая инертность молекулы N_2 (и в меньшей степени H_2) требует присутствия катализатора для протекания реакции с заметной скоростью. Таким катализатором служит железо, активированное Al_2O_3, солями калия и другими добавками. Многочисленные исследования механизма этой реакции показывают, что лимитирующей стадией при обычных условиях проведения реакции является диссоциация молекулы N_2, сорбированной на поверхности катализатора. Диссоциация молекулы водорода проходит значительно легче. Последовательность реакций внедрения приводит к образованию сорбированной, а затем и свободной молекулы аммиака:



Поскольку диссоциация молекулы азота — процесс медленный, синтез необходимо проводить при повышенных температурах — порядка 400°C. Однако, поскольку реакция экзотермична, повышение температуры заметно понижает константу равновесия. Действительно, по уравнению Вант-Гоффа,

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_f H°}{RT^2} < 0 \qquad (3)$$

возрастание T приводит к уменьшению K. Для увеличения выхода применяют давления около 100 бар. Катализатор, способный провести эту реакцию при комнатной температуре, позволил бы получить хороший равновесный выход аммиака, но такой катализатор еще не найден (разд. 11.2).

При разработке процесса синтеза аммиака Габер и его сотрудники исследовали каталитическую активность большинства металлов периодической системы и нашли, что наилучшими свойствами обладают железо, рутений и уран, активированные добавками оксида алюминия и солей калия. Из соображений экономичности и токсичности в промышленности используется только железный катализатор. Другие металлы, например литий, легко разрывают связь N≡N, однако последующие стадии становятся невыгодны вследствие высокой устойчивости образующегося нитрида металла. Это обстоятельство еще раз подчеркивает нежелательность прочных интермедиатов в каталитических процессах.

Железо, активированное добавками, используется как катализатор в процессе синтеза аммиака; лимитирующей стадией является диссоциация хемосорбированной молекулы азота.

в) Окисление SO_2

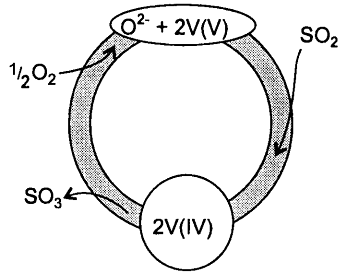
Окисление SO_2 до SO_3 — основной этап в производстве серной кислоты (разд. 11.8). Реакция окисления серы кислородом до SO_3 термодинамически благоприятна ($\Delta_r G° = -371$ кДж/моль), но протекает очень медленно, поэтому в качестве основного продукта сгорания серы получается SO_2:

$$S(тв.) + O_2(г.) \to SO_2(г.)$$

По этой причине вслед за сжиганием серы проводят каталитическое окисление SO_2 до SO_3:

$$SO_2(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.) \to SO_3(г.)$$

Эта стадия также экзотермична и, как и в синтезе аммиака, при высоких температурах характеризуется более низкой константой равновесия. Таким образом, процесс обычно проводят в несколько этапов. На первом этапе при сгорании



Цикл 17.7.

серы развивается температура до 600°С, но для достижения хорошего выхода SO_3 газовую смесь приходится охлаждать.

Для реакции окисления SO_2 разработано несколько принципиально различных каталитических систем. В настоящее время наиболее часто в качестве катализатора используют ванадат калия, нанесенный на ультрапористую подложку (диатомит). Интересная особенность процесса состоит в том, что ванадат калия находится в расплавленном состоянии. Согласно современным представлениям, лимитирующая стадия сводится к окислению V(IV) до V(V) кислородом (цикл 17.7). В расплаве ионы ванадия и кислорода образуют поливанадатный комплекс (разд. 5.6), но о процессах превращения оксочастиц известно мало.

Наиболее распространенный катализатор окисления SO_2 представляет собой ванадат калия, нанесенный на ультрапористую подложку.

г) Взаимопревращения ароматических углеводородов на цеолитах

Гетерогенные катализаторы, основанные на цеолитах, играют важную роль в процессах взаимопревращения ароматических углеводородов, их алкилирования, окисления и восстановления.

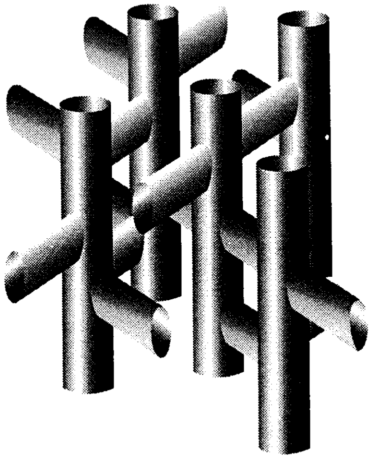


Рис. 17.12. В структуре цеолита ZSM-5 присутствуют пересекающиеся каналы. Трубки на рисунке изображают трехмерную структуру каналов.

Синтетический цеолит ZSM-5 широко используется в нефтехимической промышленности для различных реакций углеводородов[1]. ZSM-5 представляет собой алюмосиликат с высоким содержанием SiO_2 и значительно меньшим содержанием алюминия, чем в цеолитах, рассмотренных в разд. 10.14. Его структура содержит трехмерный лабиринт взаимопересекающихся каналов (рис. 17.12). Как и в других алюмосиликатных катализаторах, атомы алюминия обладают свойствами сильных кислотных центров. Для соблюдения зарядового баланса при внедрении Al(III) на место Si(IV) требуется дополнительный положительный ион. Если это H^+ (рис. 17.13), брёнстедовская кислотность алюмосиликата

[1] Этот катализатор был разработан в лабораториях компании «Mobil Oil»; название его является сокращением от «Zeolite Socony-Mobil».

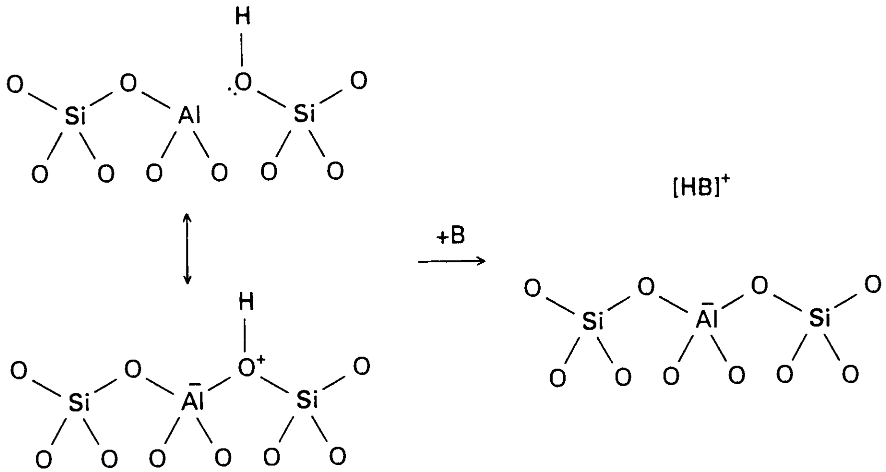
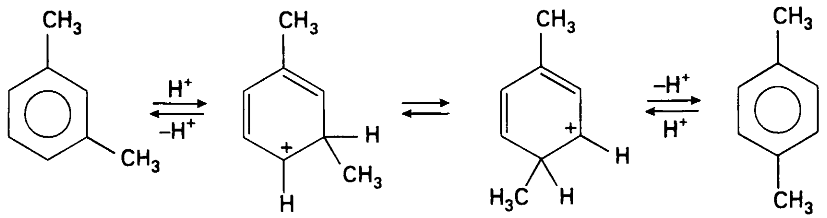


Рис. 17.13. Центр брёнстедовской кислотности в HZSM-5 и его взаимодействие с основанием [*Haag W. O., Lago R M., Weisz P. B.*, Nature, **309**, 589 (1984)].

столь же высока, как и кислотность концентрированной H_2SO_4, и частота оборотов реакции с участием ZSM-5 очень высока[1].

Реакции изомеризации ксилола, диспропорционирования толуола и подобные им демонстрируют селективность цеолитов как кислотных катализаторов. Селективность по отношению к форме молекул связывали с лучшей диффузией молекул продуктов, которые по размерам соответствуют размерам каналов. По этому предположению, молекулы, размеры которых не позволяют им быстро диффундировать по каналам, контактируют с активными центрами достаточно долго, чтобы превратиться в более подвижные изомеры, которые быстро покидают каналы. Сейчас принята другая точка зрения: ориентация активных интермедиатов внутри каналов такова, что наиболее вероятно образование специфических продуктов, как, например, 1,4-диалкилбензолы.

Механизмы реакций, катализируемых кислотными цеолитами, включают образование обычных карбкатионов. Например, изомеризация *м*-ксилола в *n*-ксилол может происходить следующим образом:



[1] *Haag W. O., Lago R. M., Weisz P. B.*, Nature, **309**, 589 (1984).

Еще одна характерная реакция, катализируемая цеолитами, — алкилирование аренов.

Селективность цеолитных катализаторов по отношению к форме молекул связывали с лучшей диффузией молекул продуктов, которые по размерам соответствуют размерам каналов.

Пример 17.3. ***Возможный механизм алкилирования бензола.***

В протонированной форме ZSM-5 катализирует реакцию этилена с бензолом с образованием этилбензола. Предложите механизм этой реакции.

Ответ. Кислотная форма ZSM-5 может протонировать углеводороды с образованием карбкатионов:

$$CH_2{=}CH_2 + H^+ \rightarrow [CH_2CH_3]^+$$

Как было показано в разд. 5.8, карбкатион может атаковать молекулу бензола. Последующее депротонирование продукта приводит к этилбензолу:

$$[CH_2CH_3]^+ + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3 + H^+$$

Вопрос 17.3. Можно получить чисто силикатный аналог ZSM-5. Будет ли это вещество также активным катализатором алкилирования аренов? Ответ обоснуйте.

д) Электрокатализ

Кинетический барьер электрохимических реакций с участием H_2 и O_2 обсуждался в гл. 6. Кинетические барьеры весьма характерны для электрохимических реакций, протекающих на границе раствор — электрод. Как было сказано в разд. 6.4, эти барьеры интерпретируют как перенапряжение.

Перенапряжение η — это потенциал, который необходимо приложить дополнительно к равновесному, чтобы ускорить очень медленную реакцию в ячейке. Имеется эмпирическая зависимость между перенапряжением и плотностью тока j, проходящего через ячейку (отношение силы тока к площади электрода)[1]:

$$j = j_0 e^{a\eta} \qquad (4)$$

где j_0 и a — эмпирические постоянные. Константа j_0, называемая **плотностью тока обмена**, является мерой скорости прямой и обратной электродных реакций при динамическом равновесии в отсутствие перенапряжения. Для систем, подчиняющихся этому закону, скорость реакции (измеряемая по плотности тока) резко возрастает с возрастанием приложенного потенциала, когда $a\eta > 1$. Если плотность тока обмена высока, приемлемая скорость реакции достигается при малом перенапряжении. Если плотность тока обмена низка, необходимо большое перенапряжение. Таким образом, проблема влияния на плотность тока обмена очень серьезна. В промышленном процессе перенапряжение означает

[1] Экспоненциальная зависимость между током и перенапряжением объясняется уравнением Батлера — Фольмера, которое получается из применения теории активированного комплекса к динамическим процессам на электродах. См. гл. 29 в [*Atkins P. W.*, Physical chemistry. Oxford University Press and W. H. Freeman & Co, 1998].

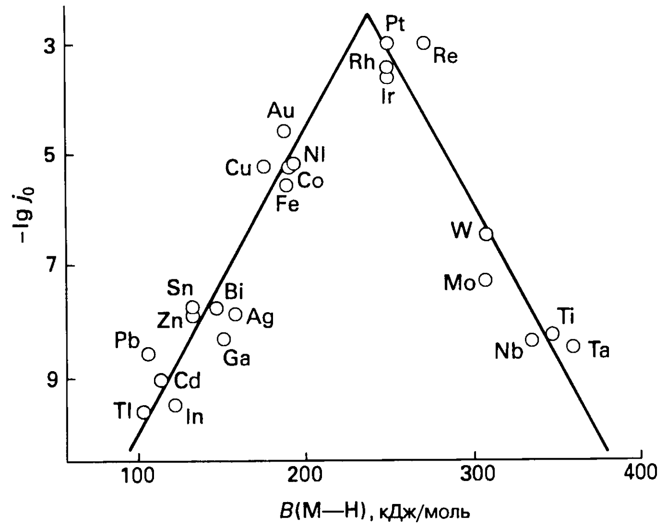


Рис. 17.14. Зависимость скорости выделения водорода (выраженной через логарифм плотности тока обмена) от энтальпии связи M—H.

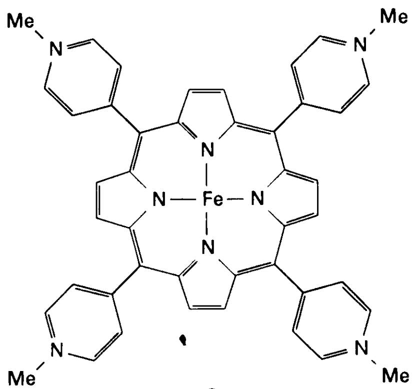
дополнительные затраты электроэнергии, уходящие «впустую». Однако низкая плотность тока обмена может затруднить протекание побочных реакций.

Поверхность электрода, обладающая каталитическими свойствами, может увеличить плотность тока обмена и таким образом резко снизить перенапряжение, необходимое для протекания затрудненных реакций, например, связанных с выделением или поглощением H_2, O_2 или Cl_2. Так, «платиновая чернь», мелкодисперсная форма платины, очень эффективно увеличивает плотность тока обмена и снижает перенапряжение в реакциях, связанных с образованием и поглощением водорода. Роль платины состоит в разрыве прочной связи H—H и снижении барьера, который возникает именно из-за прочности этой связи. Похожими свойствами обладает и палладий.

Эффективность различных металлов иллюстрирует рис. 17.14. График зависимости плотности тока обмена от энтальпии образования и разрыва связи M—H показывает, что образование и разрыв этой связи играют важную роль в каталитическом процессе. Оказывается, что «среднее» значение энергии связи M—H приводит к балансу энергий, обеспечивающему успешное функционирование каталитического цикла. Наиболее эффективные металлы относятся к 10-й группе и ее соседям.

Диоксид рутения служит эффективным катализатором выделения O_2 и Cl_2; он также обладает высокой электропроводностью. Найдено, что при высоких плотностях тока RuO_2 более эффективно катализирует выделение хлора, чем кислорода. Соответственно, он широко используется как электродный материал в промышленном производстве хлора. Детали электродных реакций, приводящих к такой селективности, пока неизвестны.

Создание новых каталитических электродов — интересная область химии. Одна из ее актуальных проблем — разработка катализаторов, снижающих перенапряжение выделения кислорода, в частности на графите. Так, тетракис(4-



8

N-метилпиридил)тетрафенилпорфиринжелезо(II) [Fe(TMPyP)] (**8**) при нанесении на рабочие поверхности графитовых электродов катализирует электрохимическое восстановление кислорода (на графитовых электродах восстановление O_2 требует особенно большого перенапряжения). Предложенный механизм состоит в том, что иммобилизированная на электроде (что обозначено символом *) молекула $[Fe^{III}(TMPyP)]$ сначала восстанавливается электрохимически:

$$[Fe^{III}(TMPyP)]^* + e^- \rightarrow [Fe^{II}(TMPyP)]^*$$

Восстановленная форма $[Fe^{II}(TMPyP)]^*$ образует комплекс с O_2:

$$[Fe^{II}(TMPyP)]^* + O_2 \rightarrow [Fe^{II}(O_2)(TMPyP)]^*$$

Этот комплекс Fe(II) может восстанавливаться до воды и пероксида водорода:

$$[Fe^{II}(O_2)(TMPyP)]^* + ne^- + mH^+ \rightarrow [Fe^{II}(TMPyP)]^* + (H_2O_2, H_2O)$$

Хотя детали этого механизма еще не подтверждены, сам механизм в целом согласуется с электрохимическими измерениями и известными свойствами железопорфиринов. Исследование комплекса железа(III) как потенциального катализатора было, несомненно, продиктовано ролью железопорфириновых комплексов в природе, которая заключается именно в переносе и активировании молекул кислорода. Это их свойство подробно рассматривается в гл. 19.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Гомогенный катализ

Parshall G. W., Ittel S. D., Homogeneous catalysis. Wiley, New York, 1992. Переработка хорошо известного первого издания. Подробно рассмотрен химизм гомогенных каталитических реакций, имеющих как лабораторное, так и промышленное значение.

Dixon R. S., Homogeneous catalysis with compounds of rhodium and iridium. D. Reidel, Dordrecht, 1985.

Pignolet L. H., Homogeneous catalysis with metal phosphine complexes. Plenum, New York, 1983.

Masters C., Homogeneous transition-metal catalysis: a gentle art. Chapman & Hall, London, 1981.

James B. R., Homogeneous hydrogenation. Wiley, New York, 1973.

Shelton R. A., Kochi J. K., Metal catalyzed oxidations of organic compounds. Academic Press, New York, 1981.

Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. В 2-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. Обзор стехиометрии и каталитических свойств металлоорганических соединений.

Гетерогенный катализ

Ribeiro F. H., Somorjai G. A., «Heterogeneous catalysis by metals». In: Encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R. B. King. Vol. 3, Wiley, New York, 1994, pp. 1359–71.

Ponec V., Bond G. C., Catalysis by metals and alloys. Elsevier, Amsterdam, 1995.

Srivatava R. D., Heterogeneous catalytic science. CRC Press, Boca Raton, 1988. Обзор экспериментальных методов и основных каталитических процессов, включая окисление углеводородов, гидрирование CO и риформинг углеводородов.

Thomas J. M., Thomas W. J., Principles and practice of heterogeneous catalysis. VCH, Weinheim, 1997.

Gates B. C., Catalytic chemistry. Wiley-Interscience, New York, 1991. В этой книге рассмотрен как гомогенный, так и гетерогенный катализ.

Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1988.

УПРАЖНЕНИЯ

17.1 Какие из приведенных ниже реакций иллюстрируют истинный катализ, какие — нет? Ответ обоснуйте: а) реакция H_2 и C_2H_4 при контакте газовой смеси с мелкораздробленной платиной; б) реакция в смеси кислорода и водорода после пропускания искры; в) реакция газообразного азота с литием с образованием Li_3N, при гидролизе которого получаются NH_3 и LiOH.

17.2 Дайте определения терминам: а) частота оборотов реакции; б) селективность; в) катализатор; г) каталитический цикл; д) подложка катализатора.

17.3 Определите, какие из приведенных ниже каталитических процессов относятся к гомогенным, а какие — к гетерогенным. Ответ обоснуйте: а) возрастание скорости окисления SO_2(г.) кислородом (г.) в присутствии NO(г.); б) гидрирование растительного масла на тонкоизмельченном никеле; в) превращение водного раствора *D*-глюкозы в присутствии HCl(aq) в смесь *D*, *L*-изомеров (рацемизация).

17.4 Какие из каталитических процессов легко реализовать в реакторе, к которому не подводится электрический ток и электромагнитное излучение, при 80°C, какие — затруднительно, а какие — принципиально невозможно?

а) Разложение воды на водород и кислород.
б) Разложение CO_2 на простые вещества.
в) Реакция между азотом и водородом с получением аммиака.
г) Гидрирование двойных связей в растительном масле.
Обоснуйте ваш выбор.

17.5 Добавление PPh_3 к раствору катализатора Уилкинсона $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ снижает частоту оборотов реакции гидрирования пропилена. Предложите механизм, объясняющий это наблюдение.

17. Неорган. химия. Том 2

17.6 Скорости поглощения водорода при гидрировании алкенов в бензоле в присутствии катализатора Уилкинсона при 25°С составляют (в моль/(л · с)): *н*-гексен — 2910; *цис*-4-метил-2-пентен — 990; циклогексен — 3160; 1-метилциклогексен — 60. Что лежит в основе этой закономерности? Какой этап в каталитическом процессе (цикл 17.2) является определяющим?

17.7 ИК спектроскопическое исследование смеси CO, H_2 и бутена-1 при проведении реакции гидроформилирования указывает на присутствие в реакционной смеси соединения (**в**) (см. цикл 17.3.) Та же реакционная смесь, но в присутствии трибутилфосфина не содержит, по данным ИК спектроскопии, ни соединения (**в**), ни аналогичного фосфинзамещенного комплекса. Какова лимитирующая (скоростьопределяющая) стадия в отсутствие фосфина? Если предположить, что последовательность реакций остается неизменной, какова лимитирующая стадия в присутствии трибутилфосфина?

17.8 а) Рассмотрите цикл 17.5 и предположите, что в комплекс (**а**) вместо C_2H_4 входит *транс*-DHC=CHD, а OH^-, находящийся в растворе, атакует со стороны, противоположной иону металла. Нарисуйте структуру полученного соединения с учетом его стереохимии. б) Предположите, что атака на *транс*-DHC=CHD производится ионом OH^-, координированным к иону палладия. Нарисуйте структуру полученного соединения с учетом его стереохимии. в) Дифференцирует ли стереохимия эти предполагаемые этапы в Вакер-процессе?

17.9 Муравьиная кислота термодинамически неустойчива по отношению к распаду на H_2 и CO_2. Предложите механизм катализа этой реакции с помощью $[Ir(PPh_3)_3(H)_2Cl]$.

17.10 При высоких температурах тонкоизмельченный титан легко реагирует с газообразным азотом, образуя устойчивый нитрид. Лимитирующая стадия в реакции синтеза аммиака — разрыв связи N≡N. Почему титан, в отличие от железа, неэффективен как катализатор синтеза аммиака?

17.11 Поверхности алюмосиликатов — сильные кислоты Брёнстеда, в то время как силикагель — очень слабая кислота. а) Объясните, почему кислотность возрастает при замене части Si(IV) на Al(III) в силикагеле. б) Назовите еще три иона, введение которых также может усилить кислотные свойства силикагеля.

17.12 Чем будут отличаться: а) кислотность (по Льюису) γ-Al_2O_3, прокаленного при 900°С и нагретого до 100°С; б) кислотность (по Брёнстеду) силикагеля и γ-Al_2O_3; в) порядок в расположении каналов и пустот в силикагеле и цеолите ZSM-5.

17.13 Почему платинородиевый катализатор в автомобильных каталитических конвертерах наносят на пористую поверхность подложки, а не используют в виде тонкой фольги?

17.14 В чем состоит концепция селективных к форме молекул катализаторов? Как достигается такая селективность?

17.15 Алканы вступают в реакцию замещения атомов водорода при контакте с газообразным дейтерием в присутствии катализаторов — платиновых металлов. Если смесь 3,3-диметилпентана с дейтерием реагирует в присутствии платины и реакционную смесь анализируют на начальных этапах процесса, то основным продуктом превращения оказывается $CH_3CH_2C(CH_3)_2CD_2CD_3$. Предложите механизм, объясняющий это наблюдение.

17.16 Эффективность платины при катализе реакции $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(г.)$ резко ухудшается в присутствии CO. Предложите объяснение.

ЗАДАНИЯ

17.1 Известно, что монооксид углерода подвергается диссоциативной хемосорбции на поверхности никеля при повышенных температурах, при этом образуются поверхностные оксид и карбид. Приняв эту реакцию за начальную стадию, предложите механизм для катализируемой никелем реакции восстановления CO водородом до CH_4 и H_2O.

17.2 Насколько справедливы следующие утверждения? Исправьте ошибки. а) Роль катализатора состоит в обеспечении другого реакционного пути с меньшей энтальпией активации. б) Поскольку значения энергии Гиббса для катализируемой реакции более благоприятны, при использовании катализатора достигается лучший выход. в) Катализатор Циглера — Натта, который получают из жидких $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$, относится к гомогенным катализаторам. г) Выгодные величины энергий Гиббса реакций присоединения реагентов и продуктов к гомогенному или гетерогенному катализатору определяют высокую каталитическую активность.

17.3 Если непосредственные свидетельства в пользу того или иного механизма отсутствуют, химики нередко пользуются аналогиями. Почему авторы работы [*Bäkvall J. E., Akermark B., Ljunggren S. O.*, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 2411 (1979)] предположили, что в Вакер-процессе происходит атака некоординированной молекулы воды на η^2-C_2H_4?

17.4 Удаление серы (в виде сероводорода) из сероорганических соединений, присутствующих в сырой нефти, — важный этап очистки нефтепродуктов. В качестве катализаторов этой реакции используются сульфиды 4*d*- и 5*d*-металлов (активность наиболее высока у соединений элементов 8-й группы рутения и осмия). Сульфиды 3*d*-металлов обладают меньшей активностью, и активность соединения элемента 8-й группы железа не соответствует максимуму. Ознакомьтесь с работой [*Harris S., Chianelli R. R.*, J. Catal., **86**, 400 (1984)] и определите, какие особенности электронной структуры этих соединений коррелируют с их каталитической активностью и каково происхождение этой корреляции.

18 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Физические и химические свойства твердых тел рассматриваются во многих областях неорганической химии, этот вопрос уже неоднократно обсуждался в данной книге. Интерес к синтезу и исследованию новых твердых веществ возрастает в соответствии с развитием новой области науки — химии материалов. В этой главе рассматриваются некоторые проблемы, которые особенно интенсивно исследуются в настоящее время. Ряд основных теоретических представлений, включая простейшие структурные типы, энтальпии кристаллических решеток, модели ковалентной и ионной связей, уже были рассмотрены в гл. 2. В предыдущих главах дефекты кристаллических структур были лишь упомянуты; в данной главе этот важный вопрос обсуждается подробнее. В частности, показано, как нарушения регулярности структуры кристалла влияют на различные свойства, например на миграцию ионов. Более подробно рассмотрены интеркалационные соединения, показано, как их образование, структура и свойства коррелируют с кристаллической и зонной структурами исходного соединения.

Неорганическая химия твердого тела изучает синтез, структуры и свойства твердых неорганических соединений. Многие из них обладают новыми и интересными свойствами, например высокотемпературной сверхпроводимостью или ферромагнетизмом. Интерес к этой быстро развивающейся области неорганической химии отчасти объясняется перспективами практического применения новых веществ с необычными свойствами, однако не менее важны и теоретические проблемы, связанные с пониманием природы этих свойств. При изложении материала данной главы используются теоретические представления, развитые в предыдущих главах (например, энтальпия решетки, зонная теория), а также вводятся новые понятия, необходимые для обсуждения динамики событий, происходящих внутри твердых тел.

Кроме того, следует отказаться от рассмотрения твердых веществ как строго стехиометричных соединений, поскольку многие интересные явления возникают вследствие нестехиометрии и подвижности атомов.

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ

В гл. 2 были рассмотрены структуры, характерные для многих металлов и ионных соединений, а также сформулированы общие правила устойчивости ионных твердых тел. Обсуждение в основном было сосредоточено на структурах

простых соединений с надежно установленным составом. В данной главе рассматривается значительно более широкий круг соединений, включая те, чьи физические и химические свойства определяются атомными дефектами и отклонениями от «целочисленной» стехиометрии.

В основном современные исследования мотивируются поиском полезных материалов, например компонентов батарей и топливных элементов, катализаторов превращений углеводородов, материалов для электронных и фотонных устройств для обработки и хранения информации. Область поисков в неорганическом синтезе огромна: например, хотя 95% известных бинарных и тройных интерметаллических соединений кристаллизуются всего лишь в 100 структурных типах[1], имеются неограниченные возможности увеличить набор структурных типов, исследуя четырех-, пяти- и шестикомпонентные системы. Одно из важных современных направлений — поиск мезопористых твердых веществ, которые можно использовать для разделения молекул и в гетерогенном катализе; эти материалы были рассмотрены в гл. 10 и 17.

18.1. Дефекты

Структуры всех твердых тел содержат **дефекты**, или несовершенства кристаллической структуры. Значение дефектов велико, поскольку они определяют многие важные свойства, в том числе, механическую прочность, электропроводность и реакционную способность. По происхождению дефекты бывают **собственные**, характерные для чистых веществ, и **примесные**, связанные с наличием примесей. По размерности дефекты подразделяют на **точечные**, затрагивающие одну или несколько атомных позиций, и **протяженные**, которые упорядочены в одном, двух, или всех трех направлениях. Точечные дефекты — это случайные несовершенства кристаллической структуры, например отсутствие атома в надлежащем месте или наличие его в месте, которое обычно свободно. Протяженные дефекты включают различные нарушения порядка в упаковке целых атомных плоскостей.

а) Почему возникают дефекты

С точки зрения термодинамики, все твердые тела склонны приобретать дефекты, поскольку благодаря этому в структуру вносится беспорядок и повышается энтропия. Энергия Гиббса $G = H - TS$ вещества, содержащего дефекты, состоит из энтальпийного и энтропийного вкладов. Таким образом, через энтропию дефекты вносят отрицательный вклад в энергию Гиббса твердого вещества. Образование дефектов может быть эндотермичным (т. е. H больше при наличии дефектов). Однако при $T > 0$ энергия Гиббса имеет минимум при некоторой ненулевой концентрации дефектов, и их образование самопроизвольно (рис. 18.1,*а*). Более того, по мере возрастания температуры минимум энергии Гиббса смещается в сторону бóльших концентраций дефектов (рис. 18.1,*б*).

[1] *Rodgers J. R., Villars P.*, MRS Bulletin, February, 27 (1993).

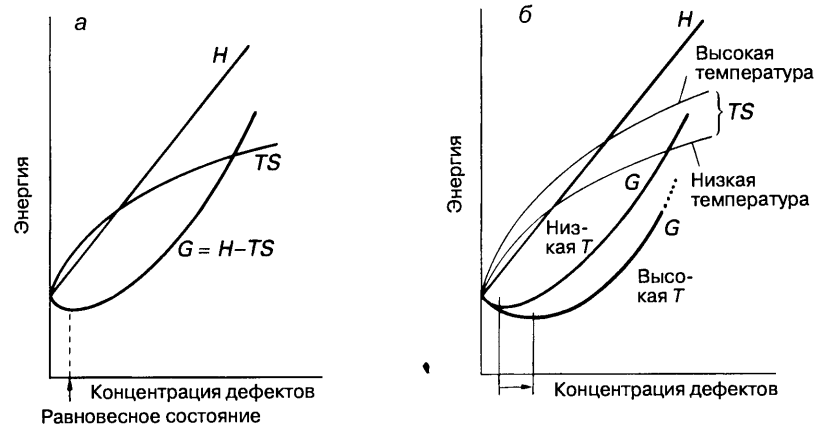


Рис. 18.1. Изменение энтальпии и энтропии кристалла при увеличении концентрации дефектов; *а* — энергия Гиббса $G = H - TS$ имеет минимум при ненулевой концентрации дефектов, т. е. образование дефектов — самопроизвольный процесс; *б* — при увеличении температуры минимум на кривой свободной энергии смещается в область более высоких концентраций дефектов, т. е. в равновесном состоянии чем выше температура, тем более дефектной является структура.

Все твердые тела содержат дефекты, поскольку они вносят беспорядок в структуру и повышают энтропию кристалла.

б) Собственные точечные дефекты

Непосредственно наблюдать точечные дефекты достаточно трудно. Рентгенографические методы, например, дают картину, усредненную по расстояниям порядка 1000 Å, и мелкие случайные отклонения от периодичности, как правило, оказываются незамеченными. В некоторых случаях можно обнаружить ион в необычном для него месте или локализованный электрон методами спектроскопии. Наличие некоторого количества вакансий или избыточных атомов можно иногда установить, сравнивая измеренную плотность образца с рассчитанной на основании кристаллической структуры (см. ниже пример 18.1). Электропроводность образца также может указывать на наличие дефектов. Современные методы электронной микроскопии значительно расширили возможности в обнаружении дефектов, поскольку достижимо настолько высокое разрешение, что дефекты можно наблюдать практически непосредственно.

В 1930-х гг. два физика — В. Шоттки в Германии и Я. Френкель в СССР — использовали данные по плотности и электропроводности веществ для определения типов точечных дефектов. **Дефектом Шоттки** (рис. 18.2) называется отдельная вакансия в решетке. Иными словами, это точечный дефект, вызванный отсутствием атома или иона в его обычном узле в кристаллической решетке. Дефекты Шоттки обычно не влияют на общую стехиометрию вещества, поскольку количество катионных и анионных вакансий, как правило, одинаково. **Дефектом Френкеля** (рис. 18.3) называют точечный дефект, при котором

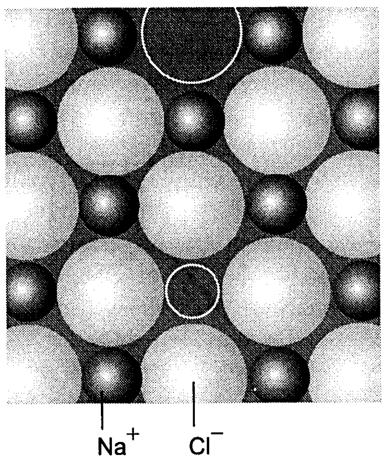


Рис. 18.2. Дефект Шоттки — это отсутствие иона в узле решетки. Для соблюдения электронейтральности в соединении состава 1:1 должно быть равное число дефектов в катионной и анионной подрешетках.

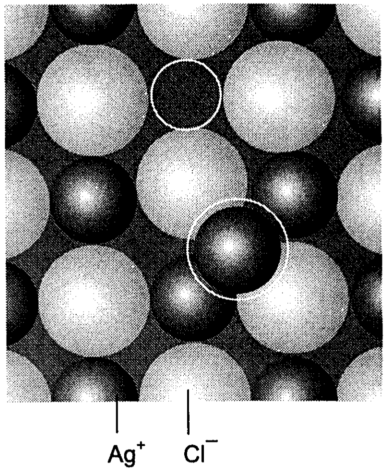


Рис. 18.3. Дефект Френкеля образуется, когда ион смещается в междоузлие.

атом или ион смещается из своего обычного положения в междоузлие. Например, в хлориде серебра, который имеет структуру каменной соли, небольшое число ионов Ag^+ располагается в тетраэдрических позициях (1). Образование дефекта Френкеля не приводит к изменению стехиометрии соединения. Как правило, дефекты Френкеля образуются в более рыхлых структурах, как вюртцит или сфалерит, в которых координационные числа невелики и имеется достаточно места, где могут разместиться междоузельные атомы.

Концентрация дефектов Шоттки в зависимости от конкретного вещества может меняться в широких пределах. Она очень низка в галогенидах щелочных металлов (при 130°C порядка 10^6 см$^{-3}$, т. е. 1 дефект на 10^{14} формульных единиц). Напротив, в оксидах, сульфидах и гидридах некоторых *d*-металлов концентрация вакансий очень высока. Исключительный случай — высокотемпературная форма TiO, в которой имеются и катионные, и анионные вакансии и концентрация их достигает одного дефекта на 10 формульных единиц.

Пример 18.1. ***Определение типа дефектов по данным измерения плотности.***

Монооксид титана обладает структурой каменной соли. По данным рентгенографии, длина ребра кубической элементарной ячейки TiO при соотношении Ti : O = 1 : 1 составляет 4,18 Å, а значение плотности, определенное из измерения массы и объема образца, равно 4,92 г/см^3. Указывают ли эти данные на наличие дефектов? Если да, являются ли эти дефекты вакансиями или междоузельными атомами?

Ответ. Присутствие дефектов Шоттки в позициях титана и кислорода должно привести к меньшему значению плотности по сравнению с рассчитанным из величины ребра элементарной ячейки и предположения, что все позиции заняты

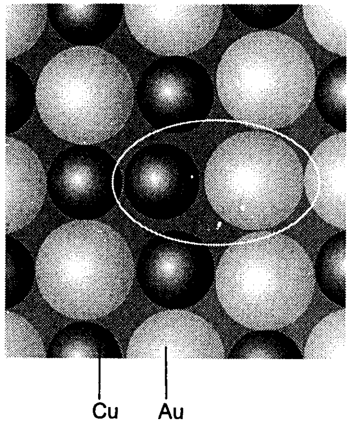
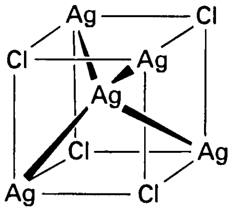


Рис. 18.4. Обмен атомов между позициями также приводит к точечному дефекту.



1 Ион Ag^+ в междоузлии

атомами титана и кислорода. Междоузельные дефекты (дефекты Френкеля) не должны дать существенного отклонения экспериментального значения плотности от теоретического. В ячейке TiO содержатся 4 формульные единицы (рис. 2.10). Масса одной формульной единицы 63,88 а.е.м., т. е. теоретическая масса одной элементарной ячейки равна 4 · 63,88 = 255,52 а.е.м., или $4{,}24 \cdot 10^{-22}$ г. Соответственно теоретическое значение плотности равно

$$\rho = \frac{4{,}24 \cdot 10^{-22}\ \text{г}}{(4{,}18 \cdot 10^{-8}\ \text{см})^3} = 5{,}81\ \text{г/см}^3$$

что существенно больше экспериментального значения. Таким образом, кристаллическая структура должна содержать большое количество вакансий. Поскольку состав вещества в целом соответствует TiO, количество вакансий в подрешетках титана и кислорода должно быть одинаковым.

Вопрос 18.1. Измеренная плотность VO (V : O = 1 : 1) равна 5,92 г/см^3, теоретическая — 6,49 г/см^3. Какие точечные дефекты присутствуют в структуре?

Дефекты Френкеля и Шоттки — это лишь два варианта точечных дефектов; имеются и другие типы. Примером могут служить **дефекты замещения**, возникающие, когда пара атомов или ионов меняется местами. Этот тип дефектов характерен для интерметаллических соединений. Например, структура соединения золота с медью состава CuAu при высоких температурах сильно разупорядочена, при этом значительное число атомов Cu и Au меняются местами (рис. 18.4).

Дефекты Шоттки представляют собой вакансии в кристаллической структуре. Дефекты Френкеля встречаются в основном в рыхлых структурах, для которых характерны низкие координационные числа и где имеется достаточно места для размещения междоузельных атомов.

в) Примесные точечные дефекты

Наличие примесных дефектов неизбежно, поскольку абсолютно чистое вещество получить нельзя. В разд. 3.15 уже обсуждалось целенаправленное введение примесей, например, когда атомами мышьяка легируют кремний для того, чтобы изменить его полупроводниковые свойства. Следует рассмотреть, как электронная структура вещества определяет тип наиболее вероятных для него дефектов. Так, когда As замещает Si, «дополнительный» электрон располагается в зоне проводимости. В более ионном соединении ZrO_2 введение Ca^{2+} вместо Zr^{4+} сопровождается образованием вакансии кислорода для сохранения электронейтральности (рис. 18.5.). В некоторых случаях примесь может вызвать изменение валентного состояния атома. Например, при легировании NiO литием (при этом Li^+ располагается в позиции Ni^{2+}) зарядовый баланс сохраняется за счет окисления стольких атомов Ni^{2+} до Ni^{3+}, сколько введено атомов Li. Как и при легировании кремния бором, в валентной зоне NiO образуются дырки, что приводит к резкому возрастанию проводимости.

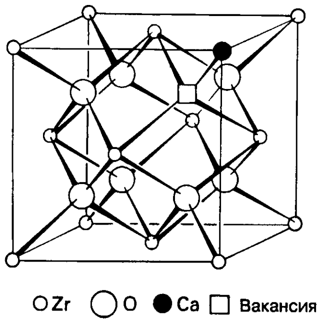


Рис. 18.5. Введение иона кальция в решетку ZrO_2 приводит к возникновению вакансии в кислородной подрешетке и стабилизации флюоритной структуры.

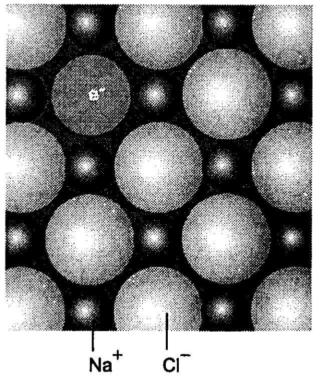


Рис. 18.6. *F*-центр возникает при локализации электрона в вакансии анионной подрешетки. Энергетические уровни электрона похожи на таковые в «трехмерном ящике».

Еще один пример примесного дефекта — **центр окраски**. Это общий термин, включающий дефекты, ответственные за изменение УФ, видимых и ИК спектров веществ, подвергнутых облучению или химическому воздействию. Центры окраски одного типа образуются при нагревании галогенидов щелочных металлов в парах соответствующего металла. В результате этого процесса ион металла заполняет вакансию катиона (дефект Шоттки), а электрон располагается в вакансии галогенид-иона. Центр окраски, образованный электроном в анионной вакансии (рис. 18.6), носит название ***F*-центр**[1]. Окраска возникает из-за переходов электрона в различные возбужденные состояния, причем энергии этих состояний напоминают уровни энергии электрона в энергетическом «ящике».

[1] От немецкого Farbenzenter — центр окраски.

> Структура твердого тела определяет наиболее вероятный для него тип дефектов.

г) Протяженные дефекты

Все точечные дефекты приводят к значительным локальным искажениям кристаллической решетки, а иногда и нарушению баланса зарядов. Поэтому неудивительно, что дефекты могут собираться вместе и иногда образуют линии и целые плоскости.

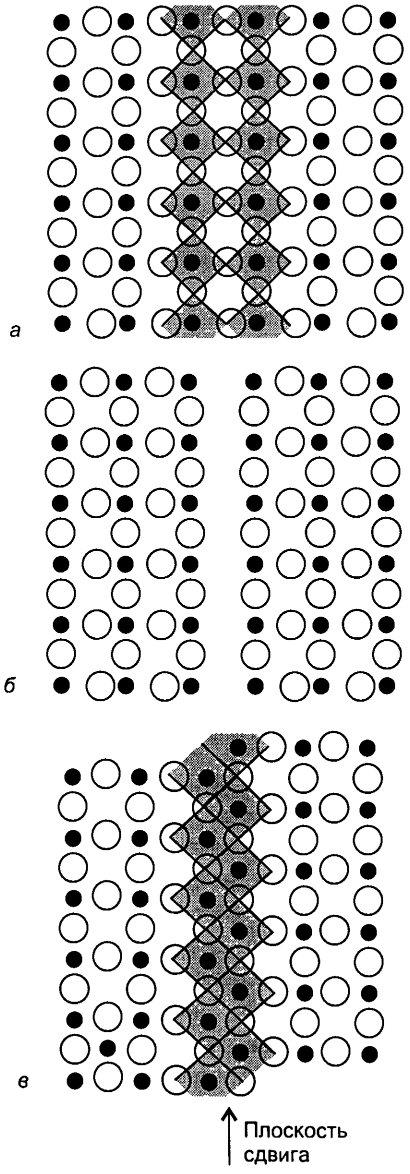


Рис. 18.7. Схема образования плоскости кристаллографического сдвига на примере плоскости (100) структуры ReO_3. *а* — Плоскость, содержащая атомы металла • и кислорода ○. Октаэдр вокруг каждого иона металла дополняется атомами кислорода над и под плоскостью. Некоторые октаэдры выделены; они претерпят изменение при формировании дефекта. *б* — Атомы кислорода в плоскости, перпендикулярной рассматриваемой, удалены. Из исходной плоскости атомов металла и кислорода получаются два фрагмента, на границах которых ионы металла координационно ненасыщенны. *в* — Октаэдрическая координация этих ионов восстанавливается за счет сдвига фрагментов друг относительно друга. При это возникает плоскость, обозначенная как плоскость сдвига, вдоль которой октаэдры объединяются по ребрам.

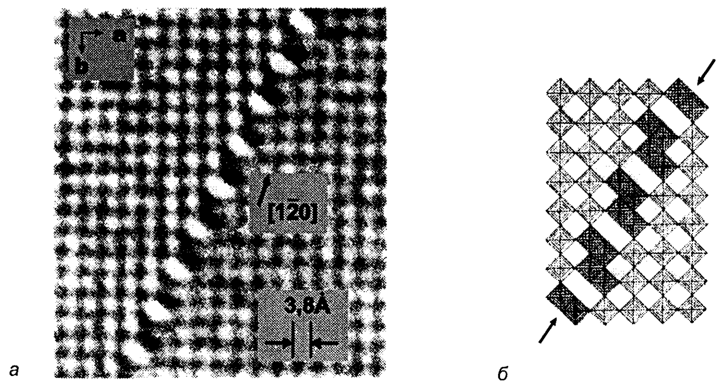


Рис. 18.8. Изображение решетки WO_{3-x}, полученное методом электронной микроскопии высокого разрешения; видна плоскость кристаллографического сдвига (1$\bar{2}$0) (*а*). Кислородные октаэдры вокруг атомов вольфрама. Обратите внимание на сочленение октаэдров по ребрам (а не по вершинам) вдоль плоскости кристаллографического сдвига (*б*). (С разрешения [*Iijima S.*, J. Solid. State Chem., **14**, 52 (1975)].)

В оксидах вольфрама наблюдаются плоскости дефектов. Как показано на рис. 18.7,*а*, идеализированная структура WO_3 (которую обычно называют структурой типа ReO_3) состоит из октаэдров WO_6, объединенных всеми вершинами. Чтобы изобразить образование плоскости дефектов, мысленно удалим атомы кислорода, объединяющие соседние октаэдры и расположенные по диагонали (рис. 18.7,*б*). Затем соседние блоки сдвигаются друг относительно друга так, чтобы атомы кислорода одного блока заполнили вакантные места в окружении атомов вольфрама другого блока (рис. 18.7,*в*). При таком сдвиге образуется плоскость из октаэдров, объединенных уже не по вершинам, а по ребрам. Полученный дефект был назван австралийским кристаллографом А. Д. Уодсли **плоскостью кристаллографического сдвига**.

Плоскости сдвига, размещенные в структуре статистически, носят название дефектов Уодсли. Эти дефекты приводят к последовательному изменению стехиометрии, например в оксидах вольфрама от WO_3 до $WO_{2,93}$. Если же эти дефекты располагаются упорядоченно, периодически, то вещество с такой структурой следует рассматривать как новую, самостоятельную фазу. Так, если дальше уменьшать содержание кислорода в оксиде вольфрама, то можно получить ряд дискретных фаз, структура которых содержит упорядоченные плоскости кристаллографического сдвига, а состав выражается формулой W_nO_{3n-2} ($n = 20, 24, 25$ и 40). Близко расположенные плоскости кристаллографического сдвига встречаются в оксидах вольфрама, молибдена, титана и ванадия. Их можно обнаружить рентгенографически, но электронная микроскопия представляет собой более общий и прямой метод, поскольку она позволяет обнаружить и упорядоченные, и неупорядоченные плоскости сдвига (рис. 18.8).

> Дефекты Уодсли — это неупорядоченно расположенные плоскости кристаллографического сдвига; дефекты этого рода приводят к непрерывному изменению состава вещества в пределах определенного интервала.

Таблица 18.1. Диапазоны типичных составов нестехиометрических бинарных гидридов, оксидов и сульфидов[a)]

d-Элементы			*f-Элементы*		
Гидриды				Тип флюорита	Гексагональные структуры
TiH_x	1–2				
ZrH_x	1,5–1,6		GdH_x	1,8–2,3	2,85–3,0
HfH_x	1,7–1,8		ErH_x	1,95–2,31	2,82–3,0
NbH_x	0,64–1,0		LuH_x	1,85–2,23	1,74–3,0
Оксиды					
	Тип каменной соли	Тип рутила			
TiO_x	0,7–1,25	1,9–2,0			
VO_x	0,9–1,20	1,8–2,0			
NbO_x	0,9–1,04				
Сульфиды					
ZrS_x	0,9–1,0				
YS_x	0,9–1,0				

[a)] Указаны значения x на границах областей гомогенности.

18.2. Нестехиометрические соединения

Нестехиометрическим соединением называется вещество переменного состава, сохраняющее один и тот же мотив кристаллической структуры. Например, при 1000°C состав вюстита (номинально FeO) может меняться от $Fe_{0,89}O$ до $Fe_{0,96}O$. Хотя размер элементарной ячейки плавно изменяется с изменением состава, мотив расположения атомов по типу каменной соли остается тем же самым. Типичные нестехиометрические гидриды, оксиды и сульфиды перечислены в табл. 18.1. Отклонения от стехиометрии весьма характерны для соединений d-, f-, а иногда и p-элементов, содержащих мягкие анионы, как S^{2-} и H^-, или более жесткий анион O^{2-}. Напротив, жесткие анионы — фторид, хлорид, сульфат, нитрат — чаще образуют стехиометрические соединения.

Нестехиометрические соединения можно рассматривать как твердые растворы в том плане, что, как и в жидких растворах, химические потенциалы компонентов меняются непрерывно с изменением состава. Например, по мере того, как меняется парциальное давление кислорода, изменяется и состав оксида металла, находящегося в равновесии с кислородом (рис. 18.9).

Иногда очень трудно отличить нестехиометрическое соединение от набора дискретных фаз, если энергии Гиббса отдельных фаз близки. Например, парциальное давление кислорода над серией близких по составу фаз может (в пределах точности эксперимента) меняться почти непрерывно (рис. 18.10), и наличие отдельных фаз может остаться незамеченным. Дискретные стехиометрические фазы можно обнаружить рентгенографическими методами, а нередко и с помощью оптической или электронной микроскопии.

Отклонения от стехиометрии характерны для соединений d-, f-, а иногда и p-элементов, содержащих мягкие анионы или более жесткий анион O^{2-}. Напротив, соединения жестких анионов чаще оказываются стехиометрическими.

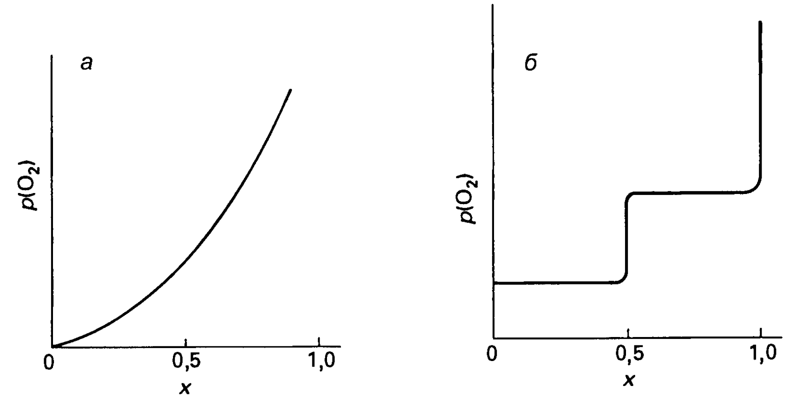


Рис. 18.9. Схематическое представление зависимости парциального давления кислорода от состава при постоянной температуре: *а* — нестехиометрический оксид; *б* — два стехиометрических оксида MO и MO_2. По оси абсцисс отложено отношение M : O.

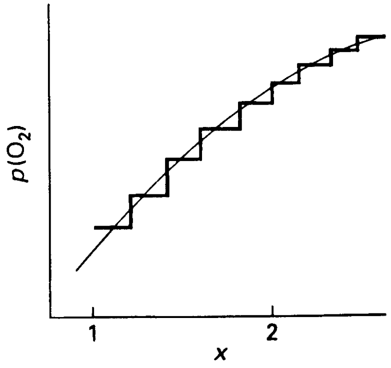


Рис. 18.10. Ломаная линия обозначает зависимость равновесного давления кислорода от состава для серии близких по составу дискретных фаз при постоянной температуре. Горизонтальные участки соответствуют сосуществованию двух твердых фаз. Гладкая кривая отражает наблюдаемую зависимость давления от состава в случае, когда равновесие между твердыми фазами устанавливается очень медленно. По оси абсцисс отложено отношение M : O.

18.3. Диффузия атомов и ионов

Одна из причин, почему диффузия в твердых телах изучена хуже, чем в газах и жидкостях, состоит в том, что при комнатной температуре она протекает очень медленно. Однако это общее правило имеет несколько удивительных исключений. Изучение диффузии в твердых телах очень важно для многих технологических процессов, среди них производство полупроводников, синтез новых твердых соединений, металлургия и гетерогенный катализ.

а) Основные законы диффузии

Диффузия частиц в любой среде подчиняется **уравнению диффузии**

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (1)$$

где c — концентрация диффундирующих частиц, а D — **коэффициент диффузии**. Уравнение (1) отражает тот факт, что скорость убыли или накопления

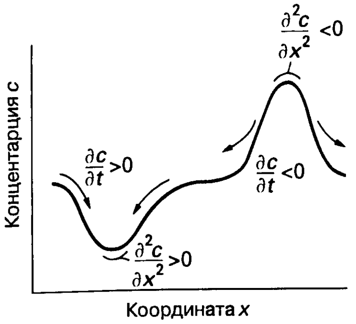


Рис. 18.11. Схематическое представление сущности уравнения диффузии. Если в профиле концентрации имеется яма, частицы стремятся заполнить ее; если в профиле имеется горб, он стремится к размыванию.

частиц в какой-либо области пропорциональна пространственной неоднородности (градиенту) концентрации (рис. 18.11). Из тех областей, где концентрация выше средней (т. е. $(\partial^2 c/\partial x^2 < 0$, что соответствует максимуму концентрации), частицы будут мигрировать в стороны, понижая локальную концентрацию ($\partial c/\partial t < 0$). Если имеется область с низкой концентрацией ($\partial^2 c/\partial x^2 > 0$), частицы будут направляться в эту область (соответственно $\partial c/\partial t > 0$)[1].

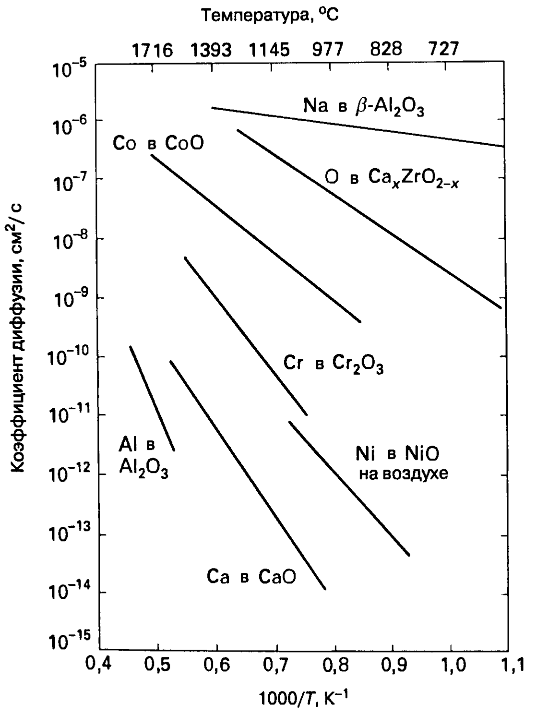


Рис. 18.12. Диаграммы Аррениуса (зависимость $\lg D$ от $1/T$) для подвижных ионов в оксидах.

[1] Уравнение диффузии можно рассматривать как математическую форму принципа «природа не любит складок»; см. [*Atkins P. W.*, Physical chemistry. Oxford University Press and W. H. Freeman & C°, 1993]. Максимумы и минимумы на кривых распределения склонны к размыванию.

Скорость, с которой распределение приближается к равномерному, высока, если велик коэффициент диффузии D. В твердом теле D может зависеть от концентрации частиц сильнее, чем в жидкой среде, поскольку присутствие посторонних частиц вызывает сильные локальные искажения и тем самым влияет на миграционную способность атомов и ионов. Коэффициент диффузии возрастает с температурой, поскольку миграция — активационный процесс. Соответственно выполняется соотношение типа уравнения Аррениуса:

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \qquad (2)$$

где E_a — энергия активации диффузии. На рис. 18.12 приведена температурная зависимость коэффициентов диффузии для некоторых твердых веществ при высоких температурах. В соответствии с уравнением (2) наклон линий пропорционален энергии активации для атомного или ионного передвижения. Так, ион Na^+ в β-Al_2O_3 очень подвижен, и энергия активации его миграции очень мала, в то время как диффузия иона Ca^{2+} в CaO затруднена и имеет намного бóльшую энергию активации.

Уравнение диффузии отражает тот факт, что скорость убыли или накопления частиц в какой-либо области пропорциональна пространственной неоднородности (градиенту) концентрации.

б) Механизмы диффузии

Значения коэффициентов диффузии ионов можно понять, зная механизмы их миграции и активационные барьеры, которые ионы преодолевают на своем пути. Следует особенно отметить, что в твердых телах коэффициенты диффузии сильно зависят от наличия и типа дефектов. Роль последних в процессе диффузии иллюстрирует рис. 18.13, на котором изображены наиболее типичные механизмы диффузии атомов или ионов в твердых телах.

Как и для механизмов химических реакций, экспериментально наблюдается лишь суммарный процесс, но не его детали. Выводы о деталях делают на основании данных о влиянии условий эксперимента на скорости диффузионных процессов. Кроме того, детальный анализ тепловых колебаний атомов и ионов в кристаллах, данные о которых можно получить из рентгено- или нейтронографических исследований, дает указания на возможные пути миграции и их вероятность. Теоретические модели, основанные преимущественно на простых ионных моделях (см. гл. 2), помогают оценить правдоподобность предложенных механизмов.

Диффузия — активационный процесс; в твердых телах коэффициенты диффузии сильно зависят от наличия и типа дефектов.

в) Твердые электролиты

В состав любой электрохимической ячейки — батареи, топливного элемента, электрохромного индикатора или электрохимического датчика — обязательно входит электролит. Для использования в таких устройствах наиболее привлекательны твердые электролиты. Примерами соединений с очень

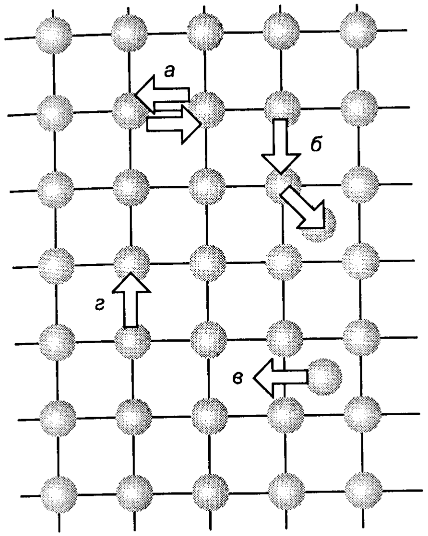


Рис. 18.13. Различные механизмы движения атомов и ионов в кристаллах: *а* — обмен; *б* — вытеснение в междоузлие; *в* — миграция по междоузлиям; *г* — миграция по вакансиям.

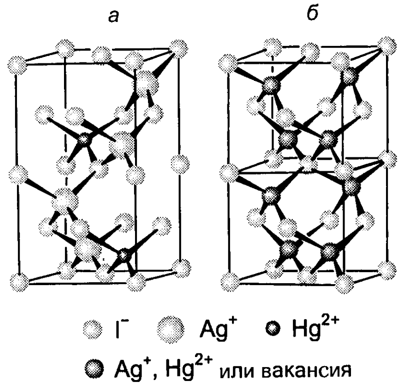


Рис. 18.14. Низкотемпературная упорядоченная структура Ag_2HgI_4 (*а*). Высокотемпературная неупорядоченная структура (*б*). В этой форме соединение становится ионным (Ag^+) проводником.

подвижными катионами служат тетраиодомеркурат(II) серебра Ag_2HgI_4 и β-Al_2O_3, легированный ионами натрия (его состав $Na_{1+x}Al_{11}O_{17+x/2}$). Первое из этих веществ — механически мягкое вещество с легко деформируемой кристаллической решеткой; второе — жесткое, сильно преломляющее свет.

Ниже 50°C Ag_2HgI_4 кристаллизуется в структуре, в которой Ag^+ и Hg^{2+} упорядоченно расположены в тетраэдрических пустотах, образованных ионами I^-, а часть таких пустот вакантна (рис. 18.14,*а*). При этих температурах электропроводность низка. Выше 50°C ионы Ag^+ и Hg^{2+} заполняют тетраэдрические пустоты статистически (рис. 18.14,*б*) и вещество становится хорошим ионным проводником (в основном за счет ионов серебра). Поскольку подрешетка ионов I^- легко деформируется, ионы серебра мигрируют с малой энергией активации. Этот пример иллюстрирует общую закономерность: неорганические твердые электролиты, как правило, обладают низкотемпературной модификацией, в которой ионы и вакансии упорядочены, и высокотемпературной, в которой порядок исчезает, а ионная проводимость резко возрастает. Известно много других электролитов с «мягкими» кристаллическими решетками, например AgI или $RbAg_4I_5$, проводящие за счет ионов Ag^+. Подвижность последних настолько высока, что электропроводность $RbAg_4I_5$ при комнатной температуре выше, чем у водного раствора NaCl.

Натриевая форма β-Al_2O_3 — пример механически жесткого ионного проводника. В ее структуре жесткие и плотные слои Al_2O_3 связаны сравнительно редкими кислородными мостиками (рис. 18.15). В плоскости, содержащей эти

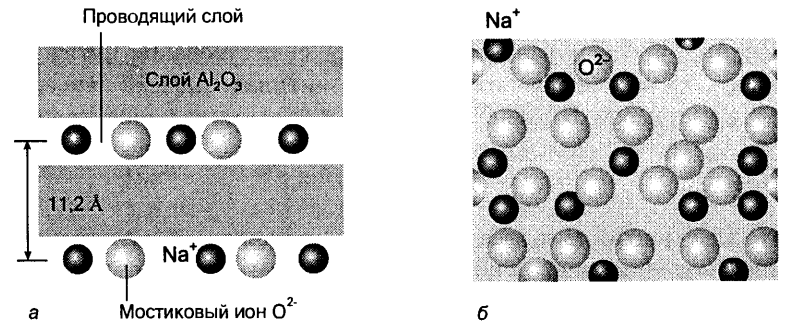


Рис. 18.15. Схематическое изображение структуры β-Al_2O_3: *а* — вид сбоку, показаны проводящие слои Na_2O между блоками Al_2O_3, которые связаны атомами кислорода; *б* — вид сверху на проводящие слои; обратите внимание на высокую концентрацию подвижных ионов и вакансий, по которым они могут мигрировать.

мостики, располагаются также ионы Na^+, которые могут двигаться, не встречая больших затруднений. Известно много соединений такого типа, в которых ионы могут двигаться по каналам или межслоевым пространствам; они называются **каркасными ионными проводниками** (электролитами). В структуре еще одного родственного соединения, натриевой формы β''-Al_2O_3, подвижность ионов натрия ограничена еще слабее, чем в β-Al_2O_3, и оказалось возможным заместить в ее структуре ионы Na^+ на двухзарядные катионы типа Mg^{2+} или Ni^{2+}. В структуру β''-Al_2O_3 удается ввести даже крупный катион лантанида Eu^{2+}, хотя диффузия таких ионов заметно ниже, чем их более мелких аналогов.

Эти примеры иллюстрируют общее направление синтеза новых твердых веществ с помощью процессов диффузии при температурах, которые значительно ниже температур плавления исходных веществ. Такой **низкотемпературный синтез** дает возможность получить большое количество термодинамически неустойчивых веществ, которые не могут быть получены кристаллизацией из расплава. Лантанидные формы β''-Al_2O_3, полученные таким способом, представляют интерес как потенциальные рабочие тела лазеров.

Пример 18.2. ***Взаимосвязь между электропроводностью и размером ионов в каркасном электролите.***

Исследования электропроводности образцов β-Al_2O_3, содержащих однозарядные катионы с различными радиусами, показывают, что энергии активации миграции ионов Ag^+ и Na^+, радиус которых около 1 Å, близки и составляют приблизительно 17 кДж/моль, в то время как для Tl^+ (радиус 1,4 Å) — приблизительно 35 кДж/моль. Предложите объяснение этого факта.

Ответ. В натриевой и других родственных формах β-Al_2O_3 достаточно жесткий каркас содержит двумерную сетку пустот, по которым могут мигрировать катионы. Исходя из экспериментальных данных, можно предположить, что ионы Na^+ или Ag^+ относительно легко проходят через наиболее узкие места этой сетки, в то время как более крупный Tl^+ застревает в них.

Вопрос 18.2. Почему увеличение давления вызывает более резкое понижение электропроводности калиевой формы β-Al_2O_3 по сравнению с натриевой?

Общей особенностью твердых электролитов является высокая концентрация подвижных ионов и вакансий, а также существование путей миграции по вакансиям, характеризующихся малыми активационными барьерами. И в Ag_2HgI_4, и в натриевой форме β-Al_2O_3 имеются высокие концентрации ионов-носителей (Ag^+ и Na^+ соответственно) и вакансий, по которым они могут мигрировать.

Неорганические твердые электролиты, как правило, обладают низкотемпературной модификацией, в которой ионы и вакансии упорядочены, и высокотемпературной, в которой порядок исчезает, а ионная проводимость резко возрастает.

ОСНОВНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ

В этом разделе рассматриваются соединения металлов, содержащие жесткие оксидные и фторидные анионы. На них удобно наблюдать дефекты, нестехиометрию, диффузию ионов и их влияние на физические свойства. В этом же разделе описываются структуры твердых веществ, интересных с точки зрения синтеза магнитных и сверхпроводящих соединений.

18.4. Монооксиды 3*d*-металлов

Монооксиды большинства 3*d*-металлов кристаллизуются в структурном типе каменной соли, и, на первый взгляд, может показаться, что их свойства должны быть весьма простыми. На самом деле особенности кристаллических структур и свойства этих соединений настолько интересны, что они исследовались неоднократно (табл. 18.2). В частности, на примере этих соединений удобно показать, как наличие смешанных степеней окисления и дефектов приводит к нестехиометрии, поскольку соединения TiO, VO, FeO, CoO и NiO можно получить в существенно нестехиометричной форме. Монооксиды 3*d*-элементов обладают достаточно широким диапазоном химических свойств — от энергичных до весьма слабых восстановителей. Как следствие, пути получения этих соединений также весьма различны.

а) Дефекты и нестехиометрия

Причина нестехиометрии в оксиде железа FeO исследована более детально, чем в соединениях других элементов. В настоящее время принято считать, что нестехиометрия возникает за счет вакансий в октаэдрических позициях Fe^{2+}; компенсация заряда происходит за счет перехода двух соседних ионов железа в трехвалентное состояние. Относительная легкость окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} приводит к тому, что состав может изменяться в достаточно широком диапазоне. При высоких температурах междоузельные ионы Fe^{3+} и вакансии в позициях Fe^{2+} образуют кластеры дефектов, рассеянные по всей структуре (рис. 18.16). Такие же кластеры дефектов образуются и в структурах других монооксидов 3*d*-металлов, за исключением, возможно, NiO. Заметить это явление в оксиде

Таблица 18.2. Монооксиды металлов 4-го периода

Соединение	*Структура*	*Стехиометрия* MO_x	*Электрические свойства*
CaO_x	NaCl	1	Изолятор
TiO_x	NaCl	0,65–1,25	Металл
VO_x	NaCl[a)]	0,79–1,29	Металл
MnO_x	NaCl	1–1,15	Полупроводник
FeO_x	NaCl	1,04–1,17	Полупроводник
CoO_x	NaCl	1–1,01	Полупроводник
NiO_x	NaCl	1–1,001	Полупроводник
CuO_x	PtS	1	Полупроводник
ZnO_x	Вюртцит	Небольшой избыток Zn	Полупроводник *n*-типа с широкой запрещенной зоной

[a)] При низких температурах VO обладает менее симметричной структурой.

никеля намного труднее из-за очень узкой области гомогенности этого соединения. Однако электропроводность и скорость диффузии атомов в NiO зависят от парциального давления кислорода таким образом, что можно предположить наличие точечных дефектов в структуре и этого соединения.

И в CoO, и в NiO наблюдается недостаток металла по сравнению с приведенной формулой, но он выражен не столь заметно, как у FeO. Как показывают стандартные потенциалы (разд. 6.3), в водных растворах Fe^{2+} окисляется значительно легче, чем Co^{2+} и Ni^{2+}. Это вполне коррелирует с меньшим интервалом нестехиометрии в CoO и NiO. Оксид хрома(II) CrO не существует, поскольку он самопроизвольно диспропорционирует:

$$3CrO(тв.) \longrightarrow Cr_2O_3(тв.) + Cr(тв.)$$

Однако CrO удается стабилизировать в виде твердого раствора в CuO. Заметная нестехиометрия для оксидов металлов 2-й группы, например CaO, невоз-

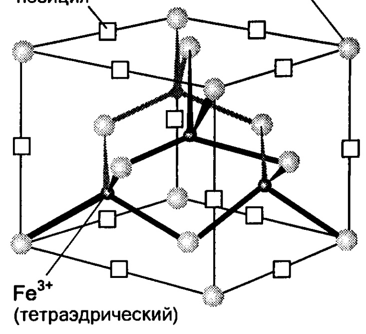


Рис. 18.16. Предполагаемые типы дефектов в FeO. Следует отметить, что междоузельные ионы Fe^{3+} с тетраэдрической координацией располагаются рядом с октаэдрическими вакансиями Fe^{2+}.

можна, поскольку для этих металлов невозможны более высокие степени окисления.

Нестехиометрия в FeO возникает за счет вакансий в октаэдрических позициях Fe^{2+}; компенсация заряда происходит путем перехода двух соседних ионов железа в трехвалентное состояние.

б) Электропроводность

Соединения MnO, FeO, CoO и NiO обладают низкой электропроводностью, которая возрастает с температурой; таким образом, они относятся к полупроводникам. Миграция электронов и дырок в этих оксидных полупроводниках, как полагают, происходит по прыжковому механизму. В соответствии с моделью прыжковой проводимости электрон или дырка перепрыгивают из одного локализованного (на конкретном атоме металла) состояния в другое. После прыжка на новый атом металла соседние атомы несколько смещаются и носитель заряда оказывается на некоторое время блокированным в образовавшейся потенциальной яме. Следующий перескок может произойти лишь в результате термической активации. Предполагают также, что электроны и дырки захватываются дефектами структуры. Таким образом, энергия активации миграции может включать еще энергию отрыва носителя от дефекта. Проводимость в MnO, FeO, CoO и, возможно, NiO реализуется именно по прыжковому механизму, однако не ясно, какой из этапов миграции является лимитирующим: отрыв от дефекта или перескок.

Модель прыжковой проводимости отличается от механизма, предложенного для полупроводников и основанного на зонной модели (разд. 3.15), когда предполагается, что электроны проводимости и валентные электроны располагаются на орбиталях, охватывающих весь кристалл. Причина различия в том, что d-орбитали в монооксидах металлов правой части d-блока менее размыты и не способны к эффективному перекрыванию с образованием широких зон, необходимых для металлической проводимости. Уже было отмечено, что при легировании NiO с помощью Li_2O в присутствии кислорода образуется твердый раствор $Li_xNi^{(II)}_{1-x}Ni^{(III)}_xO$, при этом электропроводность заметно возрастает вследствие образования дырок в валентной зоне, аналогично тому, как возрастает проводимость кремния при легировании бором. Характерное для оксидов-полупроводников резкое возрастание проводимости с температурой используется в термисторах — приборах для измерения температуры.

В отличие от полупроводников — оксидов металлов конца $3d$-ряда, монооксиды металлов начала ряда, TiO и VO, обладают металлической проводимостью (понижается с ростом температуры) в широком диапазоне составов — как при избыточном, так и при недостаточном содержании металла. У этих соединений зона проводимости сформирована вследствие перекрывания ориентированных навстречу друг другу t_{2g}-орбиталей соседних ионов металла (рис. 18.17). У этих элементов d-орбитали достаточно диффузны и перекрываются весьма эффективно, чтобы сформировать зону (рис. 18.18), которая заполнена лишь частично. Широкая область нестехиометрии этих соединений

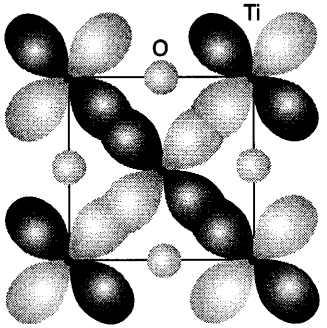


Рис. 18.17. Перекрывание d_{xz}-орбиталей в TiO, приводящее к образованию t_{2g}-зоны.

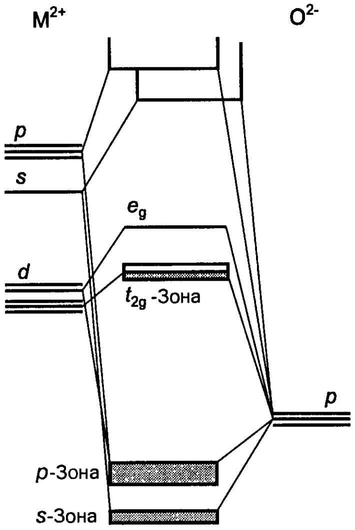


Рис. 18.18. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для монооксидов d-металлов левой части d-блока. t_{2g}-Зона заполнена лишь частично, что приводит к металлической проводимости.

объясняется делокализацией электронов: зона проводимости служит «резервуаром» электронов, который может либо заполняться при избытке металла, либо несколько опустошаться при избытке кислорода. Таким образом происходит компенсация заряда дефектов (вакансий).

Монооксиды MnO, FeO, CoO и NiO относятся к полупроводникам, в то время как TiO и VO обладают металлической проводимостью.

18.5. Высшие оксиды

В этом разделе рассматриваются высшие оксиды, особое внимание уделяется их интересным кристаллическим структурам и свойствам.

а) Соединения M_2O_3 со структурой корунда

Несмотря на то что α-Al_2O_3 (минерал корунд) лучше всего описывать как сильнополярное ковалентное соединение, его кристаллическая структура представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку ионов O^{2-}, в которой 2/3 октаэдрических пустот занято катионами металла. Детали этой структуры весьма сложны, и нет необходимости на них останавливаться. В структуре корунда кристаллизуются оксиды трехвалентных титана, ванадия, хрома, железа и галлия. Два из них, Ti_2O_3 и V_2O_3, демонстрируют переход металл — полупроводник при 410 и 150 K соответственно (рис. 18.19). У V_2O_3 переход со-

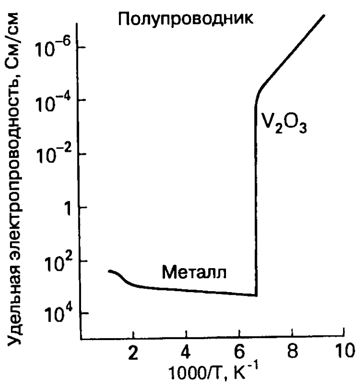


Рис. 18.19. Зависимость электропроводности V_2O_3 от температуры, указывающая на переход металл — полупроводник.

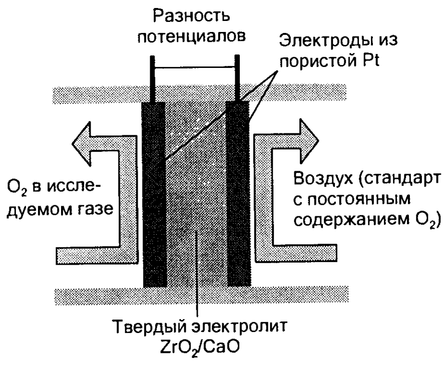


Рис. 18.20. Чувствительный к кислороду датчик, основанный на твердом электролите ZrO_2/CaO.

провождается антиферромагнитным упорядочением спинов. Изоляторы Cr_2O_3 и Fe_2O_3 также относятся к антиферромагнетикам.

Из других интересных особенностей оксидов M_2O_3 следует упомянуть твердые растворы между темно-зеленым Cr_2O_3 и бесцветным Al_2O_3, которые окрашены в ярко-красный цвет (благородный рубин). Как было отмечено в разд. 13.6, этот сдвиг в электронных переходах в поле лигандов иона Cr^{3+} связан со сжатием октаэдра CrO_6 (для Al_2O_3 параметры решетки составляют $a = 4{,}75$ Å и $c = 13{,}00$ Å, в то время как для Cr_2O_3 $a = 4{,}93$ Å и $c = 13{,}56$ Å). В результате этого сжатия полоса поглощения смещается в голубую область, и в проходящем свете вещество становится ярко-красным. Чувствительность спектра поглощения (и флуоресценции) иона Cr^{3+} к сжатию иногда используют для измерения давления в спектроскопических экспериментах, проводимых при высоком давлении. Небольшой кристаллик рубина, прикрепленный к образцу, освещают видимым светом, и по сдвигу спектра флуоресценции можно определить давление внутри аппарата.

В структуре корунда (α-Al_2O_3) кристаллизуются оксиды трехвалентных титана, ванадия, хрома, железа и галлия.

б) MO_2 и флюорит

В структуре флюорита катионы окружены восемью анионами (рис. 2.13). Как и в структуре CsCl, высокое координационное число объясняется большим размером катиона. Эта структура найдена для некоторых фторидов, например PbF_2, и оксидов, например ZrO_2.

В 1834 г. М. Фарадей нашел, что раскаленный докрасна PbF_2 становится хорошим проводником электричества. Значительно позднее выяснилось, что электропроводность возникает из-за высокой подвижности ионов F^-. Анионная проводимость характерна и для других фторидов со структурой флюорита. Как полагают, миграция происходит по междоузельному механизму, т. е. ион фтора сначала смещается в междоузлие, а затем — в ближайшую вакансию.

Некоторые оксиды со структурой флюорита обладают проводимостью за счет миграции ионов O^{2-}. Наиболее известен среди них ZrO_2, легированный CaO для стабилизации флюоритоподобной фазы (у чистого ZrO_2 структура флюорита устойчива лишь при высоких температурах). С каждым ионом Ca^{2+} в кислородную подрешетку вводится одна вакансия (для соблюдения электронейтральности). Благодаря этим вакансиям подвижность ионов кислорода значительно возрастает.

Диоксид циркония, стабилизированный CaO, используется как рабочий электролит в твердотельном электрохимическом датчике для определения парциального давления кислорода в выхлопных газах автомобилей (рис. 18.20)[1]. Платиновые электроды адсорбируют атомы кислорода и, если парциальные давления кислорода в исследуемом газе и со стороны электрода сравнения различаются, будет термодинамически выгодной миграция кислорода (в форме O^{2-}) через электролит. Процессы, происходящие на электродах, можно записать следующим образом:

Высокое p_{O_2}:

$$O_2(\text{г.}) + Pt(\text{тв.}) \longrightarrow 2O(Pt, \text{поверхность})$$
$$O(Pt,\ \text{поверхность}) + 2e^- \longrightarrow O^{2-}(ZrO_2)$$

Низкое p_{O_2}:

$$O^{2-}(ZrO_2) \longrightarrow O(Pt, \text{поверхность}) + 2e^-$$
$$O(Pt, \text{поверхность}) \longrightarrow O(\text{г.}) + Pt(\text{тв.})$$

Потенциал этой ячейки связан с парциальными давлениями кислорода уравнением Нернста (разд. 6.3), поэтому простое измерение потенциала позволяет определить парциальное давление кислорода в выхлопных газах.

в) Шпинели

Простые оксиды *d*-элементов Fe_3O_4, Co_3O_4, Mn_3O_4 и множество родственных двойных оксидов обладают интересными свойствами. Они кристаллизуются в структуре шпинели $MgAl_2O_4$ и имеют общую формулу AB_2O_4. Эта структура была кратко описана в разд. 2.9,и; ее можно представить как кубическую плотнейшую упаковку (ГЦК) ионов O^{2-}, в которой ионы A занимают 1/8 тетраэдрических пустот, а ионы B — 1/2 октаэдрических пустот (рис. 18.21); часто эту структуру обозначают как $A[B_2]O_4$. В структуре обращенной шпинели распределение катионов иное — $B[AB]O_4$. Расчеты энтальпии кристаллической решетки, основанные на простейшей ионной модели, показывают, что для случая A^{2+} и B^{3+} структура нормальной шпинели $A[B_2]O_4$ более выгодна. На самом деле многие соединения этого типа кристаллизуются по типу обращенной шпинели; причина в том, что простая электростатическая модель не учитывает энергию стабилизации полем лигандов.

[1] Сигнал, поступающий от датчика, используется для регулирования соотношения между топливом и кислородом и, соответственно, состава газовой смеси, поступающей в каталитический конвертер.

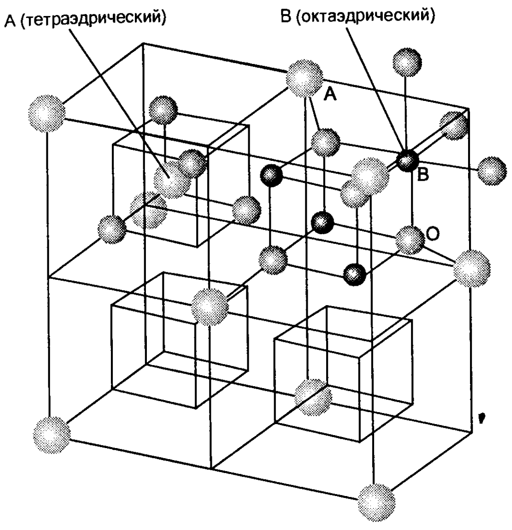


Рис. 18.21. Фрагмент элементарной ячейки шпинели AB_2O_4. Показано тетраэдрическое окружение ионов А и октаэдрическое окружение ионов В. (Сравните с рис. 2.19).

Фактором заселенности λ шпинели называют долю атомов В, расположенных в тетраэдрических пустотах. Для нормальной шпинели — $\lambda = 0$, для обращенной $\lambda = 0{,}5$. Распределение катионов в различных шпинелях A^{2+} и B^{3+} (табл. 18.3) показывает, что для ионов А и В с конфигурацией d^0 в соответствии с предсказаниями электростатической модели преимущественно реализуется структура нормальной шпинели $A[B_2]O_4$. Если же A^{2+} имеет конфигурацию d^6, d^7, d^8 или d^9, а ион B^{3+} — это Fe^{3+}, обычно образуется обращенная шпинель $B[AB]O_4$. Это легко объяснить тем, что у иона Fe^{3+} (конфигурация d^5) энергия стабилизации полем лигандов как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении равна нулю, а для других d^n-ионов она максимальна в октаэдрическом окружении. Необходимо отметить, что простая теория поля лигандов также объясняет лишь часть случаев. Для повышения точности предсказаний необходимо учитывать не только электронную конфигурацию, но и радиус иона. Более того, λ часто заметно зависит от температуры.

Таблица 18.3. Фактор заселенности λ для ряда шпинелей[a)]

B	A	Mg^{2+} d^0	Mn^{2+} d^5	Fe^{2+} d^6	Co^{2+} d^7	Ni^{2+} d^8	Cu^{2+} d^9	Zn^{2+} d^{10}
Al^{3+}	d^0	0	0	0	0	0,38	0	
Cr^{3+}	d^3	0	0	0	0	0	0	0
Fe^{3+}	d^5	0,45	0,1	0,5	0,5	0,5	0,5	0
Mn^{3+}	d^4	0						0
Co^{3+}	d^6					0		0

a) $\lambda = 0$ соответствует нормальной шпинели, $\lambda = 1/2$ — обращенной.

Обращенные шпинели с общей формулой AFe_2O_4 иногда называют **ферритами**. Если $RT > J$, где J — энергия взаимодействия между спинами различных ионов, ферриты проявляют свойства парамагнетиков. Если же $RT < J$, феррит может быть либо ферро-, либо антиферромагнетиком (см. дополнение 18.1). Антипараллельное упорядочение спинов, характерное для антиферромагнетиков, иллюстрирует соединение $ZnFe_2O_4$, в котором катионы распределяются в соответствии с формулой $Fe[ZnFe]O_4$. Ионы Fe^{3+} ($S = 5/2$) в тетраэдрических и октаэдрических позициях антиферромагнитно спарены ниже 9,5 K, в результате суммарный магнитный момент оказывается близким к нулю.

Факт, что многие оксиды d-металлов кристаллизуются по типу обращенной шпинели, объясняется влиянием энергии стабилизации полем лигандов на распределение катионов по позициям.

Пример 18.3. ***Предсказание структуры шпинелей.***

Какой тип — нормальный или обращенный — характерен для шпинели $MnCr_2O_4$?

Ответ. Следует ожидать структуру нормальной шпинели, поскольку энергия стабилизации полем лигандов для Cr^{3+} максимальна в октаэдрической позиции, в то время как для иона Mn^{2+} с конфигурацией d^5 в любом окружении она равна нулю. Из табл. 18.3 видно, что это предсказание подтверждается экспериментально.

Вопрос 18.3. По данным табл. 18.3, $FeCr_2O_4$ — нормальная шпинель. Объясните данный факт.

г) Перовскиты и родственные соединения

Перед тем как рассматривать структуру перовскита, следует остановиться на родственной, но более простой структуре ReO_3, состоящей из октаэдров, объединенных по вершинам (рис. 18.22,*а*). Как видно из рисунка, атомы М находятся в узлах кубической элементарной ячейки, а атомы О — на ее ребрах. Наличие связанных по ребрам октаэдров удается выявить, рассматривая несколько соседних ячеек (рис. 18.22,*б*). Отметим, что структура ReO_3 очень рыхлая и содержит 12-координационную пустоту.

Перовскиты характеризуются общей формулой ABX_3, при этом 12-координационную пустоту в подрешетке BX_3 заполняет крупный катион А (рис. 18.23; на рис. 2.17 было дано другое представление этой структуры). В качестве X обычно выступают O^{2-} или F^-; сам минерал перовскит имеет формулу $CaTiO_3$, а примером фторидного аналога может служить $NaFeF_3$. Структура эта, как правило, искажена таким образом, что элементарная ячейка утрачивает центр симметрии и приобретает дипольный момент, а весь кристалл в целом — постоянную электрическую поляризацию. Некоторые полярные кристаллы являются **ферроэлектриками (сегнетоэлектриками)**, они в некотором смысле похожи на ферромагнетики; разница состоит в том, что упорядочиваются не спины электронов, а дипольные моменты ячеек. В результате значения диэлектрической проницаемости у ферроэлектриков могут достигать $1 \cdot 10^3$ и даже $15 \cdot 10^3$; для сравнения: диэлектрическая проницаемость жидкой воды при комнатной температуре равна ~80.

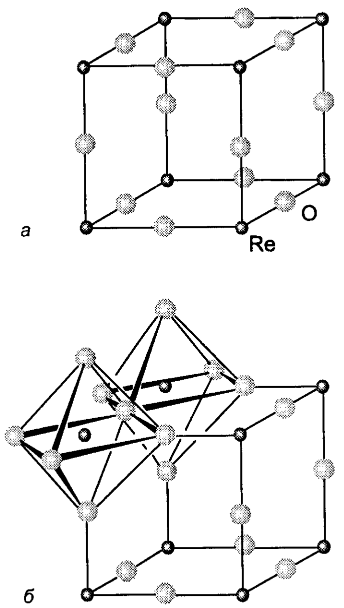


Рис. 18.22. Элементарная ячейка ReO_3 (*а*) и та же ячейка, дополненная атомами кислорода соседних ячеек (*б*). Видно, что октаэдры ReO_6 объединены вершинами.

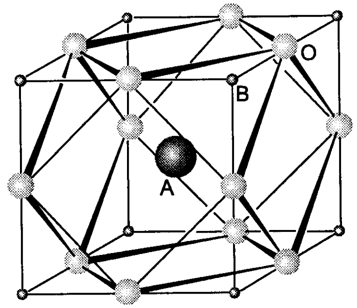


Рис. 18.23. Элементарная ячейка перовскита ABO_3. Показано додекаэдрическое окружение крупного катиона А. Октаэдрическое окружение катиона В показано на рис. 18.22.

Дополнение 18.1. *Кооперативный магнетизм*

Диамагнитные и парамагнитные свойства соединений были рассмотрены в разд. 7.4; они характерны для индивидуальных атомов или комплексов. Напротив, такие свойства, как ферромагнетизм или антиферромагнетизм, зависят от взаимодействия между спинами электронов на многих атомах и возникают вследствие их **кооперативного** взаимодействия.

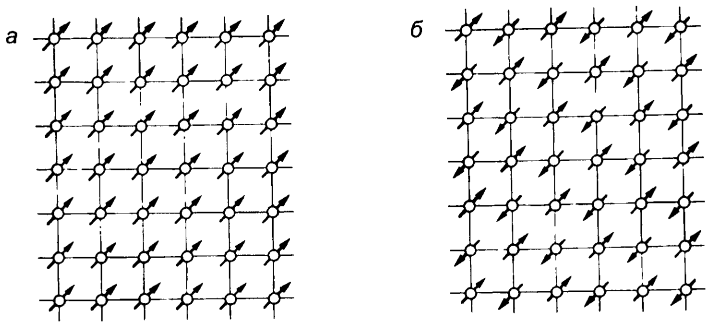


Рис. Д18.1. Параллельная ориентация индивидуальных магнитных моментов в ферромагнетике (*а*) и их антипараллельная ориентация в антиферромагнетике (*б*).

В **ферромагнетике** спины на различных атомах металла ориентированы параллельно (рис. Д18.1,*а*) в областях, включающих тысячи атомов, так что образуется **магнитный домен**. Суммарный магнитный момент может быть очень большим. Более того, намагниченный предмет при температуре ниже **температуры Кюри** ($T_К$) не теряет магнитных свойств. Ферромагнетизмом обладают материалы, содержащие ионы с неспаренными электронами на d- и f-подуровнях, которые взаимодействуют с неспаренными электронами на орбиталях соседних атомов. Важно, что это взаимодействие оказывается достаточно сильным, чтобы упорядочить спины, но недостаточно сильным, чтобы началось ковалентное взаимодействие и спаривание электронов.

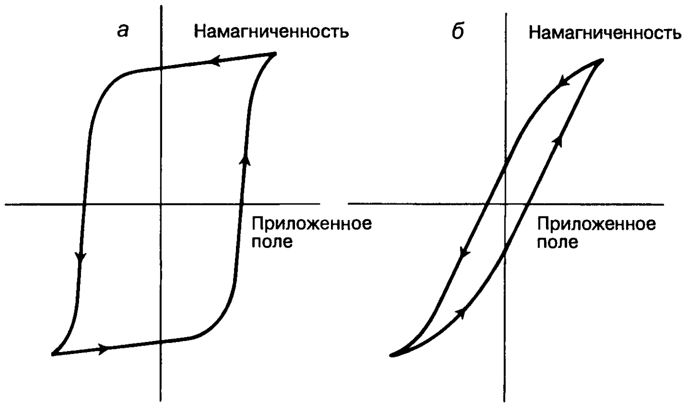


Рис. Д18.2. Кривые намагниченности для ферромагнетиков. Петля гистерезиса возникает из-за того, что намагниченность образца при одном и том же значении возрастающего (→) и убывающего (←) магнитного поля различна: *а* — случай жесткого ферромагнетика, *б* — случай мягкого ферромагнетика.

Намагниченность ферромагнетика M зависит от приложенного магнитного поля H не линейно. Вместо этого наблюдается петля гистерезиса (рис. Д18.2). У **магнитожестких ферромагнетиков** петля гистерезиса широкая (рис. Д18.2,*а*), и в нулевом поле остаточная намагниченность велика. У **магнитомягких ферромагнетиков** петля гистерезиса более узкая, а остаточная намагниченность слабая (рис. Д18.2,*б*), т. е. эти соединения демонстрируют более сильный отклик на внешнее поле. Мягкие ферромагнетики используют в трансформаторах, поскольку они легко перемагничиваются в переменных полях.

В **антиферромагнетиках** соседние спины упорядочены антипараллельно (рис. Д18.1,*б*), и образец в целом обладает низким магнитным моментом. Антиферромагнетизм нередко наблюдается при охлаждении парамагнетиков до низких температур, что проявляется в уменьшении магнитной восприимчивости (рис. Д18.3). Температура, ниже которой возможен антиферромагнетизм, называется **температурой Нееля** ($T_Н$). Взаимодействие спинов, ответственное за возникновение антиферромагнитных свойств, происходит через мостиковые лиганды по механизму так называемого **сверхобменного взаимодействия**.

Как показано на рис. Д18.4, спин одного из атомов металла вызывает небольшую поляризацию заполненной орбитали лиганда. Эта поляризация приводит к антипараллельной ориентации спина на соседнем атоме металла. Многие соединения в соответствующем температурном интервале проявляют антиферромагнетизм. Например, MnO обладает температурой Нееля −151°C, а Cr_2O_3 — +37°C. Взаимодействие спинов через мостиковые лиганды нередко наблюдается в молекулярных комплексах, содержащих два атома металла, связанные лигандными мостиками.

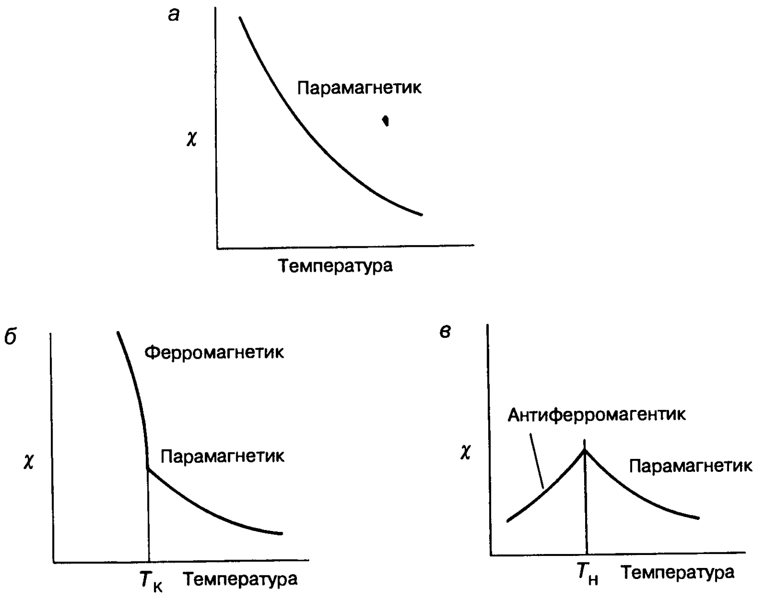


Рис. Д18.3. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для парамагнетиков (*а*), ферромагнетиков (*б*) и антиферромагнетиков (*в*).

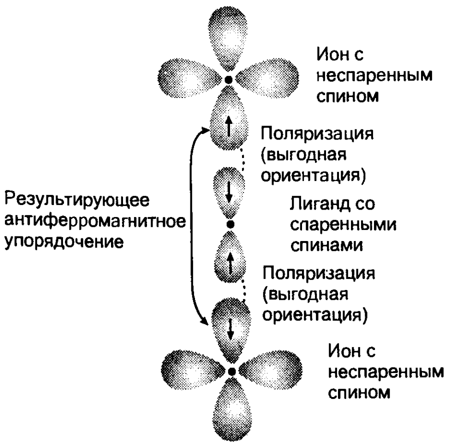


Рис. Д18.4. Антиферроманитное взаимодействие между двумя ионами металла, возникающее за счет спиновой поляризации мостикового лиганда.

Третий тип кооперативного взаимодействия — **ферримагнетизм** — также обусловлен упорядочением магнитных моментов ниже температуры Кюри. Однако, в отличие от ферромагнетиков, ферримагнетики содержат ионы с различными спинами. Эти спины упорядочиваются антипараллельно, однако из-за различных величин индивидуальных спиновых моментов их взаимной компенсации не происходит и остается некоторый суммарный магнитный момент. Как и в антиферромагнетиках, в ферримагнетиках взаимодействие происходит через мостиковые лиганды.

Рекомендуемая литература

Carlin R. L., Magnetochemistry. Springer-Verlag, Berlin, 1986.
Kittel C., Introduction to solid state physics. Wiley, New York, 1996.

Еще одно свойство, характерное для многих нецентросимметричных кристаллов, — **пьезоэлектричество,** т. е. способность кристалла создавать электрическое поле при деформации или, наоборот, деформироваться под воздействием электрического поля. Пьезоэлектрические материалы используются в различных устройствах, например: измерительных преобразователях давления, ультрамикроманипуляторах, детекторах звука, как подложки для зонда в сканирующих электронных микроскопах и т. д. К ним относятся $BaTiO_3$, $NaNbO_3$, $NaTaO_3$ и $KTaO_3$. Хотя отсутствие центра симметрии в структуре является необходимым условием возникновения сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств, не обязательно, чтобы вещество обладало обоими свойствами одновременно. Например, кварц — пьезоэлектрик, но не сегнетоэлектрик. Кварц широко используют в устройствах, задающих частоту микропроцессоров или часов, поскольку тонкая кварцевая пластина, осциллируя с собственной частотой, создает слабое переменное электрическое поле.

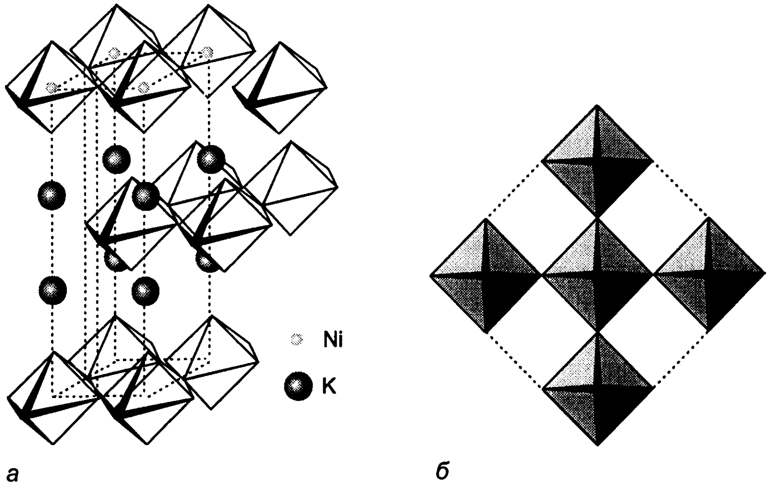


Рис. 18.24. Структура K_2NiF_4: *а* — слои октаэдров NiF_6, смещенные относительно друг друга; *б* — вид на такой слой сверху; октаэдры соединяются по вершинам.

Структуре перовскита родственна структура тетрафтороникелата(II) калия K_2NiF_4 (рис. 18.24), которая имеет историческое значение в определении механизма высокотемпературной сверхпроводимости. Структуру эту можно представить как последовательность слоев, вырезанных из структуры перовскита так, что четыре атома фтора внутри слоя остаются мостиковыми, а остальные — терминальными. Эти слои смещены относительно друг друга, так что терминальные атомы фтора одного слоя «накрыты» ионами калия другого слоя.

Соединения со структурой K_2NiF_4 интенсивно исследовались некоторое время назад в связи с тем, что среди них были обнаружены высокотемпературные сверхпроводники, например $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$. Кроме сверхпроводимости, эти соединения интересны для исследования двумерных магнитных доменов.

Перовскиты характеризуются общей формулой ABX_3, при этом 12-координационную пустоту в подрешетке BX_3, родственной ReO_3, заполняет крупный катион A.

д) Сверхпроводимость

Диапазон свойств, проявляемых перовскитами, включает и сверхпроводимость, поскольку структуры ряда высокотемпературных сверхпроводников, впервые полученных в 1986 г., можно рассматривать как производные от перовскита. Сверхпроводники обладают двумя поразительными особенностями. Ниже критической температуры (T_c) они переходят в сверхпроводящее состояние, т. е. обладают нулевым сопротивлением. У этих соединений проявляется также **эффект Мейснера** — магнитное поле «выталкивается» из сверхпроводника.

После открытия, сделанного в 1911 г., что ртуть становится сверхпроводником ниже 4,2 K, физики и химики предприняли немало усилий, направленных на поиск новых соединений с более высокими T_c. За 75 лет этого поиска удалось достичь величины $T_c = 23$ K (в среднем 0,3 K/год). Наконец, в 1986 г. были открыты **высокотемпературные сверхпроводники**[1]. К настоящему времени известно немало соединений с $T_c \gg 77$ K, т. е. температуры кипения дешевого хладагента — жидкого азота. Иными словами, всего за несколько лет максимально достигнутое значение T_c выросло более чем в 5 раз.

Известны два типа сверхпроводников. **Сверхпроводники I рода** резко теряют сверхпроводящие свойства, если прилагаемое к образцу магнитное поле превышает некоторое критическое для конкретного вещества значение. **Сверхпроводники II рода**, к которым относятся и высокотемпературные сверхпроводники, выше некоторого критического значения магнитного поля H_c, теряют свои свойства постепенно[2]. Как видно из рис. 18.25, среди элементов, обладающих сверхпроводящими свойствами, наблюдается некоторая периодичность. Необходимо особенно отметить, что ферромагнитные металлы — железо, ко-

[1] Обзор, посвященный сверхпроводникам и диапазону проявляемых ими свойств, см. в [*Etourneau J.* In: Solid state chemistry, compounds, ed. A. K. Cheetham, P. Day. Oxford University Press, 1992, pp. 60-111].

[2] Наибольшие значения H_c наблюдаются у фаз Шеврёля (см. разд. 18.8).

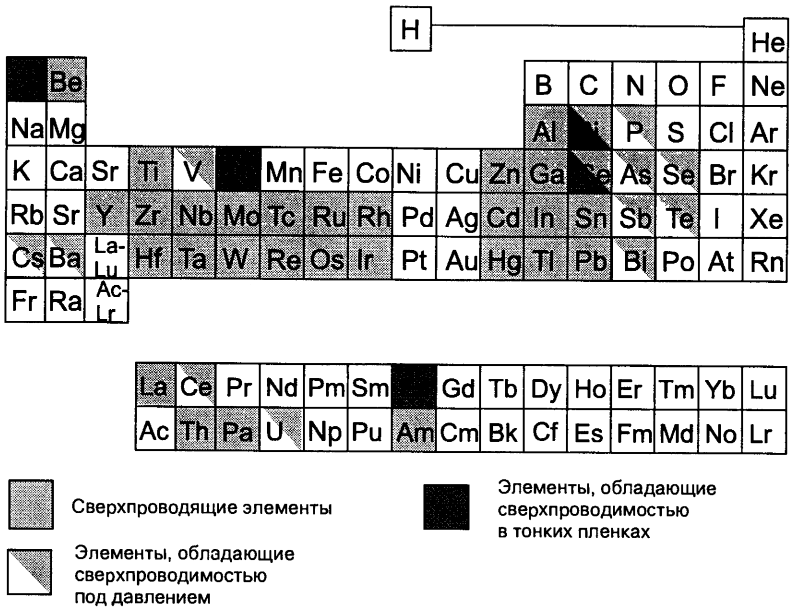


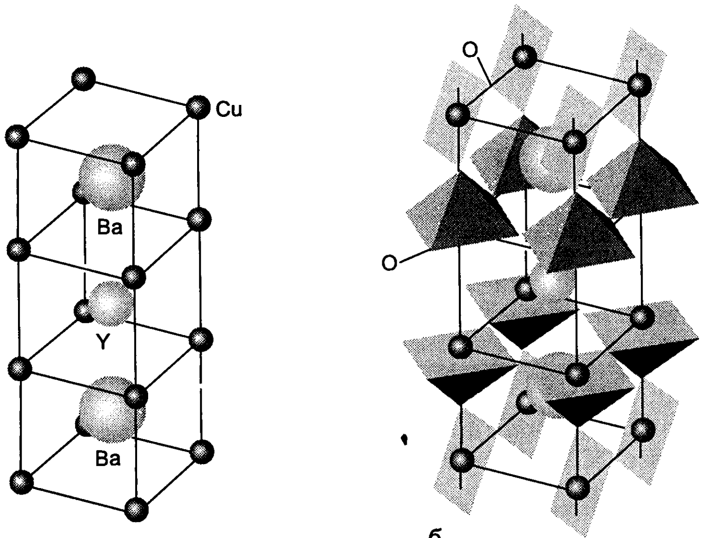
Рис. 18.25. Элементы, обладающие сверхпроводимостью [*Etourneau J.*, «Superconducting materials». In: Solid state chemistry: compounds, ed. A. K. Cheetham, P. Day, Chapter 3. Oxford University Press, 1992].)

бальт, никель — не обладают сверхпроводимостью; это также относится к щелочным металлам и металлам группы меди (медь, серебро, золото). Для простых металлов ферромагнетизм и сверхпроводимость не могут существовать одновременно, однако в некоторых оксидных сверхпроводниках эти явления могут встречаться вместе, но каждое из них локализовано на различных подрешетках одной и той же кристаллической структуры.

Один из наиболее хорошо изученных сверхпроводников состава $YBa_2Cu_3O_7$ (иногда сокращенно называемый «123» по соотношению атомов металлов) обладает структурой, сходной с перовскитной, но с более бедной кислородной подрешеткой. Как показано на рис. 18.26, позиции A занимают атомы иттрия и бария, позиции B — атомы меди. Плоские квадратные фрагменты CuO_4 объединяются в цепи. Цепочки и слои из фрагментов CuO_4 или CuO_5 характерны и для структур других оксокупратных высокотемпературных сверхпроводников. Предполагают, что именно эти элементы структуры определяют сверхпроводящие свойства купратов.

Единого мнения о механизме сверхпроводимости к настоящему времени нет. Полагают, что, как и в «классических», в высокотемпературных сверхпроводниках возникают куперовские пары электронов (разд. 3.16), но механизм их образования пока еще обсуждается[1].

[1] Более детальный обзор [*Hazen R. M.*, The breakthrough. The race for the superconductor. Summit Books, New York, 1988].



а б

Рис. 18.26. Структура сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ («123»): а — положения атомов металла; б — кислородные полиэдры атомов металлов. В отличие от октадрического окружения в перовските, ионы металла в структуре «123» находятся в квадратном и квадратно-пирамидальном окружении.

Перовскитоподобная структура $YBa_2Cu_3O_7$ приведена на рис. 18.26. В этой слоистой структуре ионы меди занимают позиции В, а ионы Y и Ba — позиции А. Однако, в отличие от структуры самого перовскита, атомы меди в положении В не окружены октаэдрами из 6 атомов кислорода. Часть из них имеет координационное число 5, остальные — 4. Соответственно ионы А (Y^{3+} и Ba^{2+}) имеют координационные числа ниже 12. Еще одна особенность этого соединения состоит в том, что если катионам А и анионам присвоить их обычные степени окисления (Y — +3, Ba — +2, O — −2), то средняя степень окисления меди окажется дробной (+2,33); поэтому предполагают, что $YBa_2Cu_3O_7$ относится к веществам со смешанной степенью окисления и содержит медь в степенях окисления +2 и +3.

Таблица 18.4. Некоторые сверхпроводники

Простые вещества	T_c, *К*	*Соединения*	T_c, *К*
Zn	0,88	Nb_3Ge	23,2
Cd	0,56	Nb_3Sn	18,0
Hg	4,15	$LiTi_2O_4$	13
Pb	7,19	$K_{0,4}Ba_{0,6}BiO_3$	29,8
Nb	9,50	$YBa_2Cu_3O_7$	95
		$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	122

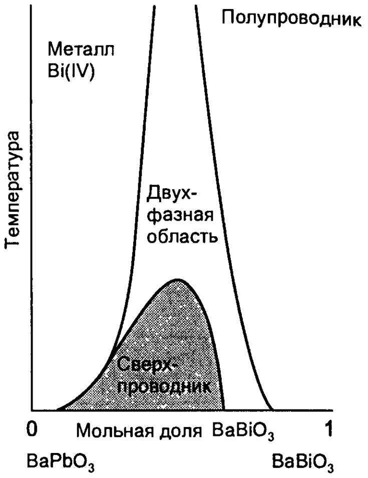


Рис. 18.27. Корреляция между фазовой нестабильностью и сверхпроводимостью (схема).

Некоторые новые высокотемпературные сверхпроводники перечислены в табл. 18.4 вместе с «классическими» низкотемпературными[1]. Как видно из рис. 18.27, в системе $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ сверхпроводимость наблюдается лишь для составов, не обладающих высокой проводимостью выше T_c.

При поиске новых высокотемпературных сверхпроводников было найдено много полезных качественных закономерностей. Например, наилучший результат достигнут у соединений со слоистой структурой, при этом медь должна иметь смешанную степень окисления, а в составе соединения желательно присутствие ионов тяжелых p-элементов. Кроме этого важное значение имеют радиусы ионов и их координационные предпочтения. Некоторые из этих соединений синтезируют простым отжигом смесей оксидов при 800 — 900°C в открытом алундовом тигле или запаянной золотой ампуле.

Однако для практического применения в электронных устойствах сверхпроводники должны быть получены в виде тонких пленок. Этого можно добиться, применяя метод **химического осаждения из газовой фазы**[2]. Общий принцип метода состоит в разложении термически неустойчивых соединений на горячей подложке (рис. 18.28). Как правило, используют фторированные ацетилацетонатные комплексы металлов (например, производные лиганда (**2**)), поскольку они более летучи, чем простые ацетилацетонаты. Эти комплексы, например $Cu(acac)_2$, $Y(dmpm)_3$ и $Ba(fod)_2$, переносят в реакционную камеру потоком влажного кислорода. При правильном подборе условий эта газовая смесь реагирует так, что на горячую подложку осаждается пленка целевого

[1] Получены и новые сверпроводники, например $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, для которого T_c = 135 K [*Антипов Е. В., Путилин С. Н.* «Рекордсмены среди сверпроводников». Природа, № 10, 3 (1994)].

[2] *Tonge L. M., Richeson D. S., Marks T. J., Zhao J., Zhang J., Wessels B. W., Marcy H. O., Kannewurf C. R.*, «Organometallic chemical vapor deposition». In: Electron transfer in biology and solid state, ed. M. K. Johnson, R. B. King, D. M. Kurtz Jr., C. Kutal, M. L. Norton, R. A. Scott, Advances in Chemistry, Series No. 226. American Chemical Society, Washington, DC, 1990, pp. 351–368.

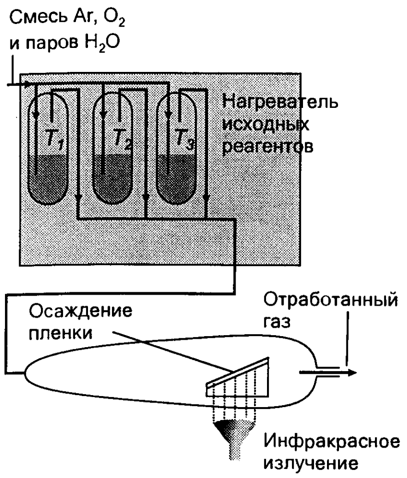
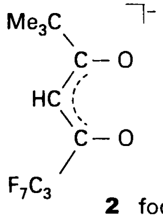


Рис. 18.28. Схема процесса нанесения тонких пленок сверхпроводников методом химического осаждения из газовой фазы. Газовая смесь, служащая одновременно транспортером и реагентом (смесь Ar, O_2 и H_2O), пропускается через сосуды с летучими соединениями металлов, в которых поддерживаются температуры T_1, T_2 и T_3, что обеспечивает нужное давление пара каждого реагента. Нанесение происходит на подложку клинообразной формы, которая нагревается ИК лампой. После нанесения на подложку полученная пленка отжигается при высокой температуре для улучшения кристалличности.

соединения — $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Пленка может оказаться аморфной, тогда для ее кристаллизации требуется дополнительный отжиг.

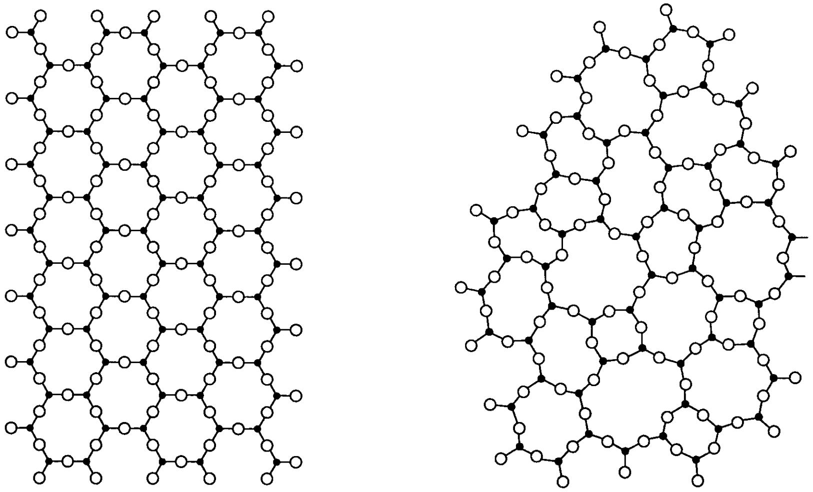
Структуры высокотемпературных сверхпроводников можно рассматривать как производные от структуры перовскита.



2 fod

18.6. Стекла

Термин **«керамика»** нередко употребляют для всех неорганических материалов, не являющихся металлами и не обладающих молекулярной структурой, без учета того, являются эти материалы кристаллическими или аморфными. Однако чаще под керамикой подразумевают материал, прошедший термическую обработку. Термин **«стекло»** также используют достаточно широко, однако в данном случае он будет использоватся для обозначения аморфных керамик со столь высокой вязкостью, что их можно считать жесткими. Если составу стекла соответствует состав конкретного кристаллического соединения, говорят, что оно находится в **стеклообразном состоянии**. Хотя керамики и стекла известны и используются еще с античных, а возможно, и более ранних времен, их получение и сегодня является важной научной и технологической проблемой. Причина этого лежит как в чисто научном интересе к свойствам керамик, так и в необходимости развития новых путей получения технологически важных материалов. Данный раздел посвящен только стеклам, из них наиболее известны силикаты и боросиликаты щелочных и щелочноземельных металлов.



а б

Рис. 18.29. Схематическое представление двумерного кристалла (*а*) и двумерного стекла (*б*) (С разрешения [*Zachariasen W. H.*, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 3841 (1932)].)

а) Образование стекол

Стекла получаются при быстром охлаждении расплавов, когда скорость охлаждения превышает скорость кристаллизации. Так, охлаждение расплавленного SiO_2 приводит к образованию кварцевого стекла. Полученное таким образом вещество характеризуется отсутствием дальнего порядка, что подтверждается отсутствием дифракционных пиков на его рентгенограмме. В то же время данные ИК спектроскопии и ряда других методов однозначно указывают на исключительно тетраэдрическое окружение кремния кислородом. Отсутствие дальнего порядка возникает из-за разброса в значениях углов Si—O—Si. На рис. 18.29 приведена двумерная схема,иллюстрирующая, каким образом при разбросе в валентных углах при атоме кислорода ближний порядок (локальное координационное окружение) сохраняется, а дальний (периодичность) исчезает. Диоксид кремния легко образует стекла, поскольку трехмерная сетка из прочных ковалентных связей Si—O, присутствующая в расплаве, при охлаждении перестраивается с трудом. Отсутствие прочных направленных связей в металлах и простых ионных соединениях приводит к тому, что получить стекла на их основе значительно труднее. К настоящему времени, однако, разработаны методы сверхбыстрого охлаждения, и сейчас очень многие вещества, в том числе металлы и простые неорганические соединения, можно закалить из расплава в стеклообразное состояние.

Концепция сохранения ближнего порядка в стеклах при потере дальнего была сформулирована американским кристаллографом У. Х. Захариасеном в 1932 г. Он же показал, что при этом условии энергии Гиббса кристаллического

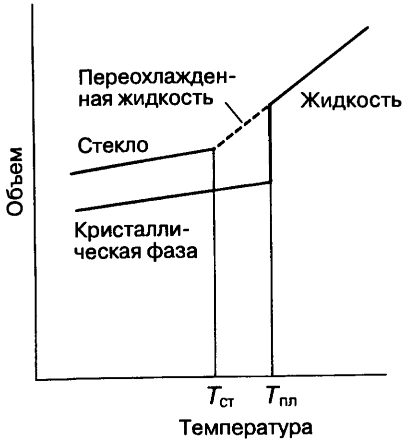


Рис. 18.30. Зависимость объема от температуры для переохлажденной жидкости, стекла и кристаллической фазы.

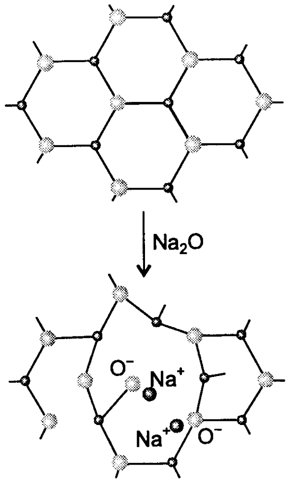


Рис. 18.31. Роль модификатора состоит во введении оксид-ионов и катионов, которые могут взаимодействовать с анионами.

и стеклообразного состояния будут отличаться незначительно. Захариасен также предположил, что стеклообразное состояние будет легче достигаться, если кислородные полиэдры объединяются по вершинам, а не ребрам и граням, так как в двух последних случаях упорядочение достигается легче. Эти и другие **правила Захариасена** выполняются для многих стеклообразующих оксидов, хотя известны и исключения.

Весьма характерна разница в изменении объема с температурой у кристаллических и стеклообразных веществ (рис. 18.30). При кристаллизации расплава происходит резкое изменение объема (обычно в сторону уменьшения). Напротив, стеклообразующий материал при достаточно быстром охлаждении легко образует переохлажденную жидкость. При охлаждении ниже **температуры стеклования** переохлажденная жидкость затвердевает; это изменение отражается только в виде небольшого излома на кривой охлаждения.

Диоксид кремния легко образует стекла, поскольку трехмерная сетка из прочных ковалентных связей Si–O, присутствующая в расплаве, при охлаждении перестраивается с трудом. Правила Захариасена указывают, какими свойствами должны обладать вещества, чтобы их можно было перевести в стеклообразное состояние.

б) Получение стекол

Хотя кварцевое стекло — довольно прочный материал, способный выдерживать резкие перепады температуры без растрескивания, его температура стеклования лежит очень высоко, что делает его производство неудобным и энергоемким. Поэтому к чистому SiO_2 нередко добавляют **модификатор** — Na_2O

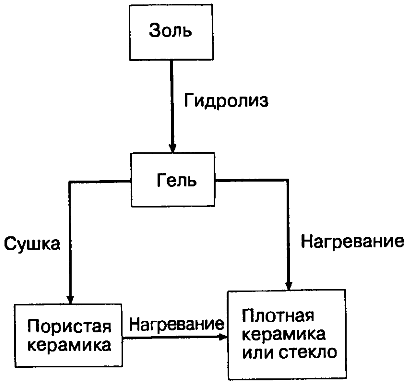


Схема 18.1. Схематическое изображение золь-гель процесса. Высушивание геля при высоких температурах приводит к образованию плотной керамики или стекла. Высушивание при низких температурах и давлении выше критического давления воды приводит к микропористым структурам — ксерогелям или аэрогелям.

или CaO. При добавлении модификатора часть мостиков Si–O–Si разрушается и образуются концевые группы $Si–O^-$, которые группируются около катионов (рис. 18.31). Частичный разрыв кремнекислородного каркаса приводит к стеклам с меньшими температурами размягчения. Обычное оконное или бутылочное стекло в качестве модификаторов содержит оксиды кальция и натрия (щелочносиликатные стекла). Если в качестве модификатора использовать B_2O_3, то получаются боросиликатные стекла, характеризующиеся меньшими коэффициентами теплового расширения. Соответственно боросиликатное стекло меньше трескается при резком нагревании, поэтому оно используется для кухонной и лабораторной посуды.

Стекла образуют многие оксиды, но в стеклообразное состояние могут переходить также сульфиды, фториды и соединения других анионов. Наилучшие стеклообразователи — оксиды элементов, расположенных в периодической системе недалеко от кремния (B_2O_3, GeO_2 и P_2O_5). Однако большинство боратных и фосфатных стекол легко растворяется в воде, а соединения германия весьма дороги, что ограничивает применение этих стекол.

Современная технологическая революция связана с заменой электрических сигналов на звуковые и передачей информации с помощью света, а также с заменой электрических интегральных схем на оптические модули. В связи с этим ведется интенсивный поиск и изучение новых оптически прозрачных материалов для передачи и обработки световых сигналов. Например, состав оптических волокон для световодов меняется от центра к поверхности. При этом меняется и показатель преломления, так что потери светового сигнала уменьшаются. Фторидные стекла перспективны как замена оксидным, поскольку в оксидных стеклах всегда содержится некоторое количество OH-групп, которые поглощают в ближней инфракрасной области и ослабляют сигнал.

Большинство стекол получают, охлаждая расплавы со скоростями, превышающими скорости кристаллизации, которые для сложных силикатов, боратов и фосфатов весьма малы. Другой путь получения стекол — это **золь-гель процесс**, представленный на схеме 18.1[1]. Этот процесс используют также для получения кристаллических керамик и соединений с развитой поверхностью, например силикагеля. В типичном процессе алкоголят металла (или нескольких металлов) растворяют в спирте, в который затем добавляют воду для проведения гидролиза. При этом получается плотный гель, который можно дегидратировать и **спечь** (нагреть ниже точки плавления для получения компактного твердого вещества). Например, керамики, содержащие TiO_2 и Al_2O_3, можно по этому методу получить при значительно более низких температурах, чем при использовании индивидуальных оксидов. Гелю также можно придать необходимую форму, которая сохраняется при спекании. Например, из геля можно сформировать нить, тогда при отжиге после удаления воды образуется стеклянное или керамическое волокно, причём при существенно более низких температурах, чем те, что нужны для вытягивания волокон из расплава.

> Большинство стекол получают, охлаждая расплавы со скоростями, превышающими скорости кристаллизации. Другой путь получения стекол — это золь-гель процесс.

ОСНОВНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ СУЛЬФИДОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Химически мягкие халькогены — сера, селен и теллур образуют с металлами бинарные соединения, структуры которых отличаются от структур соответствующих оксидов. Как было показано в разд. 2.10, эта разница связана с возрастанием ковалентной составляющей в связях при переходе от кислорода к сере и ее более тяжелым аналогам. Например, соединения MO обычно кристаллизуются по типу каменной соли, в то время как ZnS или CdS кристаллизуются по типу сфалерита или вюртцита. Аналогично моносульфиды d-металлов обычно кристаллизуются по типу NiAs, а не по типу NaCl, как оксиды щелочноземельных металлов, например MgO. Еще показательнее различие в структурах дисульфидов и диоксидов: в то время как диоксиды кристаллизуются в основном по типу рутила TiO_2 или флюорита, дисульфиды обладают слоистыми структурами.

Перед тем как рассмотреть более детально эти соединения, заметим, что известно много соединений металлов, которые не описываются в рамках простых валентных схем или ионных моделей, например: Ti_2S, Pd_4S, V_2O, Fe_3N и даже низшие оксиды щелочных металлов типа Cs_3O (разд. 9.5). Существование фаз с высоким содержанием металлов обычно объясняют образованием связей металл — металл. Многие интерметаллические соединения имеют состав, который нельзя объяснить на основе традиционных представлений о валентности. Среди них $Nd_2Fe_{17}B$ и $SmCo_5$, которые могут служить материалом для постоянных магнитов.

[1] *Mehrotra R. C.*, «Present status and future potential of the sol-gel process». Structure and bonding, **77**, 1 (1992); *Roy R.*, Science, **238**, 1665 (1987). См. также: *Туревская Е. П., Яновская М. И., Турова Н. Я.* «Использование алкоголятов металлов для получения оксидных материалов». Неорг. материалы, **36**, 3, 330 (2000).

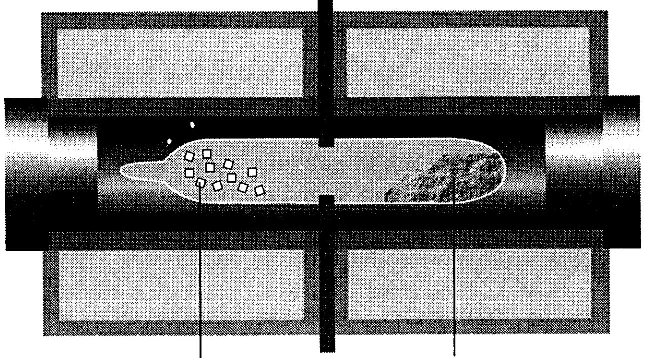


Рис. 18.32. Рост кристаллов и очистка TaS_2 газотранспортным способом. В качестве транспортного агента используется небольшое количество иода.

18.7. Слоистые соединения MS_2 и интеркалация

Слоистые сульфиды и их интеркалаты были упомянуты в разд. 11.10. В данном разделе они рассматриваются более подробно.

а) Синтез и рост кристаллов

Халькогены реагируют с большинством металлов при комнатной или несколько более высокой температуре с образованием большого количества различных соединений. Получение кристаллов сульфидов, необходимых для химических или структурных исследований, часто проводят методом **химического транспорта** через газовую фазу, который широко применяется и к другим классам химических соединений. В некоторых случаях можно просто сублимировать соединение, но метод газотранспортных реакций можно применять и к разнообразным нелетучим соединениям.

В типичном эксперименте исходные вещества помещают в один конец запаянной трубки из кварцевого или боросиликатного стекла. После откачивания воздуха добавляют небольшое количество транспортного агента, трубку запаивают и помещают в печь с градиентом температуры. Поликристаллический и нередко загрязненный халькогенид металла испаряется на одном конце трубки и осаждается в виде чистых кристаллов на другом конце (рис. 18.32). Этот процесс отличается от простой сублимации тем, что транспортный агент, например галоген, образует промежуточное летучее соединение — галогенид металла. Как правило, необходимо очень малое количество транспортного агента, поскольку при росте кристаллов он выделяется и диффундирует обратно к ис-

ходному веществу. Процесс транспорта TaS_2, например, протекает следующим образом. При 850°С реакция с иодом эндотермична:

$$TaS_2(\text{тв.}) + 2I_2(\text{г.}) \longrightarrow TaI_4(\text{г.}) + S_2(\text{г.})$$

При повышении температуры глубина протекания реакции увеличивается. Таким образом, парциальное давление летучих продуктов при 850°С выше, чем при 750°С, и TaS_2 осаждается в той части ампулы, где температура ниже. Если (что также случается) транспортная реакция экзотермична, то вещество переносится из более холодной зоны в более горячую.

В присутствии иода поликристаллические халькогениды металлов образуют соединения, летучие при температурах выше комнатной, и монокристаллы халькогенидов вырастают на более холодных частях транспортных ампул.

б) Структура

Как было показано в разд. 11.10, дисульфиды *d*-металлов делятся на два класса. В один из них входят соединения со слоистой структурой, характерные для металлов с малой и средней степенью заполнения *d*-подуровня (левая часть *d*-блока), а во второй — соединения элементов правой части *d*-блока, содержащие ионы S_2^{2-}. В этом разделе рассматриваются только слоистые дисульфиды.

В структуре TaS_2 и многих других слоистых дисульфидов ионы переходного металла располагаются в октаэдрических пустотах гексагональной плотнейшей упаковки сульфидных слоев АВ (рис. 18.33,*а*). Ионы тантала образуют плотноупакованный слой с, и все вместе можно схематично изобразить как пакет (или «сэндвич») АсВ. Такие пакеты (слои) образуют трехмерную структуру, располагаясь в последовательности АсВ АсВ АсВ АсВ... Связь между ними имеет в основном дисперсионный характер. Атомы молибдена в MoS_2 расположены в центрах тригональных призм между сульфидными слоями АА, расположенными точно друг над другом, (рис. 18.33,*б*), и также образуют плотноупакованные слои b. Трехмерная структура формируется в виде последовательности AbA CbC AbA CbC... И в этом случае связь между «пакетами» осуществляется за счет дисперсионных сил.

Последовательность слоев может меняться, что приводит к возникновению политипов. Например, в одном из политипов MoS_2 слои-«сэндвичи» располагаются в порядке CbC AbA..., а в другом — CaC AbA BcB.

Кроме различных вариантов последовательности слоев структуры многих дихалькогенидов *d*-металлов обладают и другими особенностями. Например, нередко наблюдаются небольшие искажения структуры слоев, носящие периодический характер. Эти искажения носят название **волн зарядовой плотности**; для их описания необходимо сначала рассмотреть зонную структуру дихалькогенидов.

Кристаллические структуры этих соединений были только что описаны как последовательность слоев катионов и анионов. С точки зрения электронной структуры такая трактовка является упрощенной. Для учета ковалентности связей, характера проводимости и т.п. необходимо рассматривать зонную

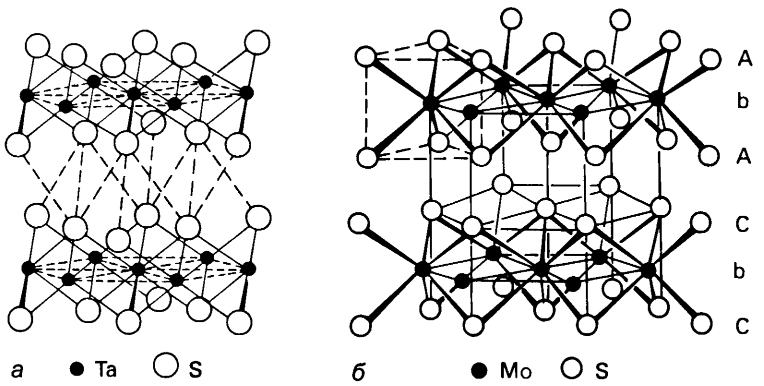


Рис. 18.33. Структура TaS_2 (тип CdI_2) (*а*); атомы Та располагаются в октаэдрических (с) позициях между слоями атомов серы (А и В). Структура MoS_2 (*б*); атомы Мо располагаются в тригонально-призматических позициях (b) между слоями атомов серы — АА или СС.

структуру. Приблизительные зонные структуры, полученные из расчетов по методу молекулярных орбиталей и из фотоэлектронных спектров, показаны на рис. 18.34. Из рисунка видно, что и при октаэдрической, и при тригонально-призматической координации ионов металла халькогениды имеют низкие по энергии зоны, в основном состоящие из *s*- и *p*-орбиталей халькогена, следующие по энергии зоны образованы преимущественно *d*-орбиталями металла, еще выше находятся зоны, образованные атомами обоих элементов.

Если атом металла находится в октаэдрическом окружении, его *d*-орбитали, как и в одноядерном комплексе, расщепляются на два типа: t_{2g} (ниже по энергии) и e_g (выше по энергии). Из этих атомных орбиталей формируются t_{2g}- и e_g-зоны. Широкая t_{2g}-зона может вместить до 6 электронов на каждый атом металла. Таким образом, TaS_2, содержащий один *d*-электрон на атом металла, имеет лишь частично заполненную t_{2g}-зону и обладает металлической проводимостью.

Тригонально-призматическое поле лигандов приводит к расщеплению на невырожденную a_1'-орбиталь (самая низкая по энергии) и две дважды вырожденных e'- и e''-орбитали. В этой структуре для заполнения зоны a_1' необходимо только 2 электрона на каждый атом металла. Таким образом, MoS_2 с тригонально-призматической координацией атомов молибдена имеет заполненную a_1'-зону и должен быть изолятором (точнее, полупроводником с широкой запрещенной зоной).

Образование волн зарядовой плотности в некоторых дихалькогенидах металлов во многом аналогично возникновению пайерлсовского искажения одномерных структур (см. разд. 3.14). Для одно- и двумерных систем с частично заполненной валентной зоной искажение решетки происходит таким образом, что валентная зона расщепляется на две, из которых более низкая может оказаться полностью занятой, а вторая — пустой. Поскольку выигрыш в энергии при этом невелик, статическая модуляция структуры проявляется только при

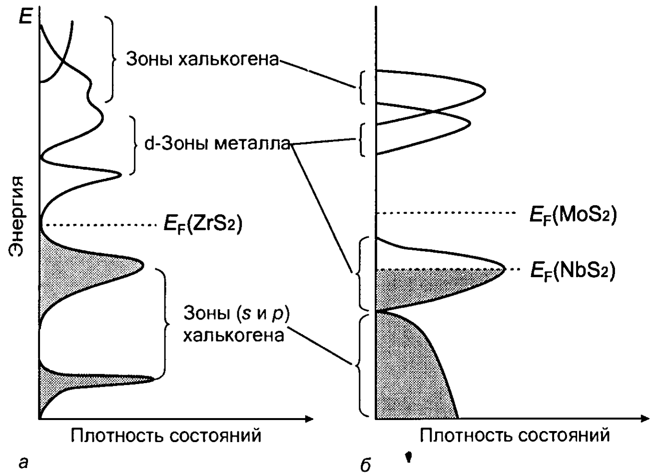


Рис. 18.34. Схема зонных структур дихалькогенидов: *а* — соединения со структурой типа CdI_2; у ZrS_2 (конфигурация d^0) заполнены только *s*- и *p*-зоны халькогена, и соединение относится к полупроводникам; *б* — соединения со структурой MoS_2; NbS_2 (конфигурация d^1) обладает металлической проводимостью, в то время как MoS_2 (конфигурация d^2) — полупроводник.

низких температурах. Волны зарядовой плотности наблюдались при низких температурах у дисульфидов металлов 5-й группы VS_2, NbS_2 и TaS_2. В этих соединениях четыре из пяти электронов металла заполняют *s*- и *p*-зоны халькогена, а пятый занимает, но не заполняет до конца *d*-зону. При низких температурах кристаллическая решетка искажается, что сопровождается расщеплением *d*-зоны.

Дисульфиды металлов левой части *d*-блока содержат ионы S^{2-} и обладают слоистыми структурами, в то время как дисульфиды элементов правой части *d*-блока содержат ионы S_2^{2-}.

в) Интеркаляция и внедрение

Ранее уже упоминалось, что ионы щелочных металлов могут внедряться между слоями графита (разд. 10.8) и слоями в дисульфидах переходных металлов (разд. 9.11) с образованием интеркаляционных соединений. Реакция образования интеркаляционных соединений, или **реакция внедрения**, характеризуется тем, что структура «хозяина» почти не меняется при внедрении «гостя»[1]. Образование соединений внедрения является основой «высокоэнергетических аккумуляторов», которые состоят, например, из литиевого анода, халькогенидного катода и электролита, растворенного в инертном полярном органи-

[1] Реакции, в которых структура одного из реагентов существенно не меняется, называются **топотактическими**. Эти реакции не ограничиваются только реакциями внедрения, рассматриваемыми в этом разделе; гидратация, дегидратация, ионный обмен также часто бывают топотактическими.

Таблица 18.5. Некоторые интеркаляционные соединения щелочных металлов и халькогенидов

Соединение	Δd, Å[a]
$KZrS_2$	1,60
$NaTiS_2$	1,17
$KTiS_2$	1,92
$RbSnS_2$	2,24
$KSnS_2$	2,67
$Na_{0,6}MoS_2(2H)$	1,35
$K_{0,4}MoS_2(2H)$	2,14
$Rb_{0,3}MoS_2(2H)$	2,45
$Cs_{0,3}MoS_2(2H)$	3,66

[a] Изменение расстояния между слоями по сравнению с исходным дисульфидом. (2H означает конкретную последовательность слоев, или политип.)

ческом растворителе. Такой аккумулятор может дать напряжение значительно выше 2 В и обладает удельной энергией вдвое большей, чем у его никель-кадмиевого аналога. Перезарядка таких аккумуляторов протекает быстрее, поскольку твердофазные реакции и фазовые переходы здесь отсутствуют.

π-Зоны графита (валентная и проводимости) соприкасаются (как было показано в разд. 3.14, графит формально является полуметаллом), и энергия Гиббса для процесса внедрения оказывается отрицательной за счет переноса электрона с атома щелочного металла в зону проводимости графита. Внедрение щелочного металла в дихалькогениды сопровождается тем же самым процессом, но электрон переносится в *d*-зону. Катион щелочного металла располагается между слоями халькогенид-ионов. Некоторые представители соединений внедрения перечислены в табл. 18.5.

Внедрение ионов щелочного металла в исходную решетку может протекать или при непосредственном взаимодействии реагентов:

$$TaS_2 + xNa \xrightarrow{800^\circ C} Na_xTaS_2 \quad x = 0{,}4–0{,}7$$

или с использованием активного восстановителя, содержащего щелочной металл, или посредством процесса **электроинтеркаляции** (рис. 18.35). Одно из преимуществ электроинтеркаляционного метода — возможность определить количество введенного щелочного металла, измеряя количество электричества, израсходованного в ходе синтеза. Можно также отличить образование твердого раствора от образования серии дискретных фаз. Как показывает рис. 18.36, образование твердого раствора характеризуется постепенным изменением потенциала в процессе интеркаляции, в то время как при образовании дискретного соединения потенциал остается постоянным, пока одно соединение не перешло в другое, а затем, когда реакция завершилась, происходит резкий скачок потенциала.

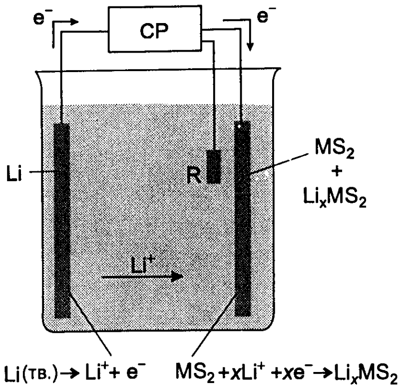


Рис. 18.35. Схема установки для электроинтеркаляции. В качестве электролита используется раствор соли лития в полярном органическом растворителе (например, пропиленкарбонате). R — электрод сравнения, CP — кулонометр (для измерения перенесенного заряда) и регулятор потенциала.

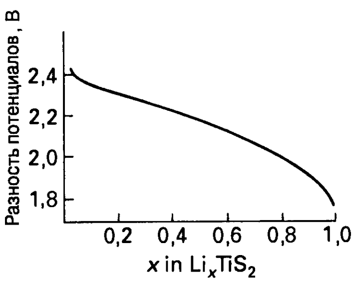
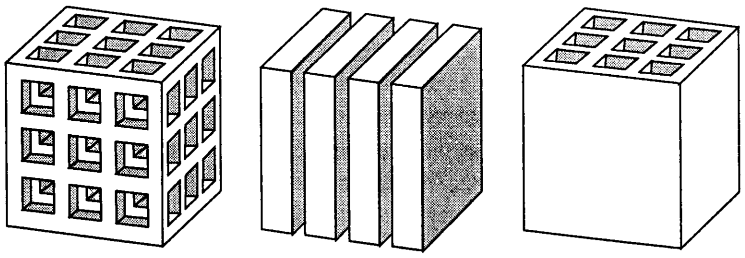


Рис. 18.36. Зависимость потенциала от состава для процесса электроинтеркаляции лития в дисульфид титана. Состав (x в Li_xTiS_2) определяется по данным кулонометрии.

Соединения внедрения относятся к смешанным электронно-ионным проводникам. В общем, процесс внедрения обратим химически или электрохимически. Благодаря обратимости можно, например, перезаряжать литиевые аккумуляторы, удаляя литий из соединения внедрения. Примером использования этого процесса в синтезе труднодоступных соединений служит синтез ранее неизвестного слоистого соединения VS_2: на первом этапе высокотемпературным синтезом было получено известное слоистое соединение $LiVS_2$, из которого с помощью реакции окисления иодом был получен метастабильный VS_2, чья структура оказалась идентичной структуре TiS_2:

$$2LiVS_2 + I_2 \longrightarrow 2LiI + 2VS_2$$



а б в

Рис. 18.37. Схематическое изображение материалов-«хозяев» для реакций интеркаляции: *а* — трехмерная структура с пересекающимися каналами; *б* — двумерные промежутки между слоями; *в* — система одномерных каналов.

Таблица 18.6. Некоторые трехмерные интеркаляционные соединения

Фаза	*Состав (x)*
$Li_x[Mo_6S_8]$	0,65–2,4
$Na_x[Mo_6S_8]$	3,6
$Ni_x[Mo_6Se_8]$	1,8
H_xWO_3	0–0,6
Li_xWO_3	0–1,0
Li_xNiPS_3	0–1,5

Соединения внедрения образуют и молекулярные «гости». Пожалуй, наиболее интересны производные металлоценов $Co(\eta^5\text{-}Cp)_2$ и $Cr(\eta^5\text{-}Cp)_2$, где Cp — циклопентадиенил. Эти молекулы могут внедряться в структуры многих «хозяев», например TiS_2, $TiSe_2$ и TaS_2, вплоть до 0,25 MCp_2 на формульную единицу MS_2 или MSe_2. При этом предельном составе, по-видимому, образуется бездефектный завершенный слой ионов MCp_2^+. Металлоорганическое соединение при интеркаляции окисляется, напоминая этим щелочные металлы. В соответствии с этим ферроцен, который окисляется труднее, чем его аналоги с атомами Co и Cr, не подвергается интеркаляции.

Внедрение может происходить в одномерные каналы, двумерные плоскости (подобно только что обсуждавшимся случаям) или взаимопересекающиеся каналы, которые образуют трехмерную сеть (рис. 18.37). Кроме места в пространстве, в котором может расположиться «гость», «хозяин» должен обладать зоной проводимости с надлежащей энергией, чтобы обратимо принимать электроны (или, что бывает реже, передавать электроны «гостю»). Как видно из данных табл. 18.6, «хозяева» отличаются большим химическим разнообразием, в их число входят оксиды металлов и различные трех- и четырехкомпонентные соединения. Таким образом, химия интеркаляционных соединений не ограничивается химией графита и слоистых дихалькогенидов.

Интеркаляционные соединения (соединения внедрения) могут быть получены прямым взаимодействием «гостя» и «хозяина» или электрохимическим путем. «Гость» может быть не только атомом, но и молекулой.

18.8. Фазы Шеврёля

Данная глава завершается рассмотрением интересного класса тройных соединений, впервые обнаруженных французским химиком Р. Шеврёлем в 1971 г.[1]. Эти соединения, в которых наблюдается трехмерная интеркаляция, имеют формулы Mo_6X_8 или $M_xMo_6X_8$; X может быть S, Se или Te, а интеркалированный металл M — Li, Mn, Fe, Cd, Pb и некоторые другие. Исходные соединения Mo_6Se_8 и Mo_6Te_8 можно получить синтезом из элементов при температурах

[1] *Hughbanks T., Hoffmann R.*, J. Amer. Chem. Soc., **105**, 1150 (1983); *Schöllhorn R.*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **19**, 983 (1980).

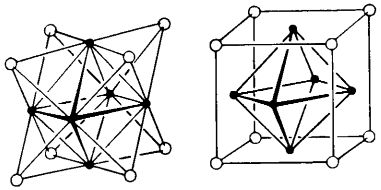


Рис. 18.38. Два способа представления кластера Mo_6S_8 в фазах Шеврёля.

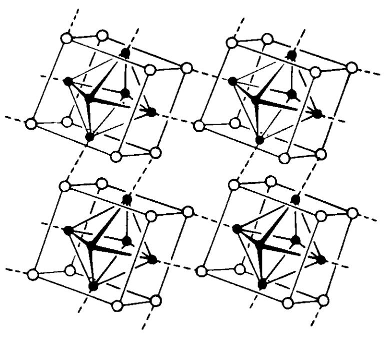


Рис. 18.39. Структура фазы Шеврёля. Показаны сдвинутые кластеры Mo_6S_8. Атом молибдена может выступать в качестве акцептора электронной пары атома серы соседнего куба.

около 1000°C. Рассматриваемые структуры состоят из кластеров Mo_6S_8, которые можно представить как октаэдр Mo_6, все грани которого «накрыты» атомами S, или как октаэдр Mo_6, вписанный в куб S_8 (рис. 18.38). Кластеры того же типа известны среди галогенидов $4d$- и $5d$-элементов левой части d-блока, например кластеры $[M_6X_8]^{4-}$, найденные в дигалогенидах «двухвалентных» молибдена и вольфрама.

На рис. 18.39 показана упаковка кластеров Mo_6S_8 в фазах Шеврёля. Видно, что они сдвинуты относительно друг друга и относительно узлов, занятых интеркалированными ионами. Это выгодно вследствие образования вторичных донорно-акцепторных взаимодействий между вакантными d_{z^2}-орбиталями атомов Mo (направлены наружу перпендикулярно граням куба) и заполненными донорными орбиталями атомов S соседних кластеров.

Одно из интересных физических свойств, привлекших внимание к фазам Шеврёля, — сверхпроводимость. Так, $PbMo_6S_8$ проявляет свойства сверхпроводника до 14 K даже в очень сильных магнитных полях, что важно с прикладной точки зрения. В этом отношении фазы Шеврёля существенно превосходят более новые оксокупратные высокотемпературные сверхпроводники.

Фазы Шеврёля имеют состав Mo_6X_8 или $M_xMo_6X_8$; X может быть S, Se или Te, а интеркалированный металл M — Li, Mn, Fe, Cd, Pb и некоторые другие.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Burdett J. K., Chemical bonding in solids. Oxford University Press, New York, 1995. Детальное обсуждение химической связи в твердом теле.

Rao C. N. R., Gopalakrishnan J., New directions in solid state chemistry. Cambridge University Press, 1997. Содержит обзор современных методов синтеза и диагностики твердых веществ, их свойств и реакционной способности.

Вест А. Химия твердого тела. В 2-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. Вводный курс по кристаллическим структурам и химической связи в твердых телах.

Rodgers J. R., Villars P., Trends in advanced materials data: regularities and predictions. MRS Bulletin, Feb. 1983. Общий обзор структурных типов интерметаллических соединений.

Solid State Chemistry: compounds, ed. A. K. Cheetham, P. Day. Oxford University Press, 1992. Подробное обсуждение твердых неорганических веществ.

Müller A., Inorganic structural chemistry. Wiley, New York, 1993. Хорошо иллюстрированное пособие, особое внимание уделено твердым веществам.

Structure and bonding in crystals, ed. M. O'Keefe, A. Navrotsky. Academic Press, Boca Raton, 1981.

Wold A., Dwight K., Solid State Chemistry. Chapman & Hall, London, 1993. Введение в синтетическую и структурную химию оксидов и сульфидов металлов.

Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 1, 2 — 1987, т. 3 — 1988. Содержит обширную информацию о структурах и структурных корреляциях.

Materials Chemistry: an emerging discipline, ed. L. V. Interrante, L. A. Casper, A. B. Ellis. Advances in Chemistry Series no. 245, American Chemical Society, Washington, DC, 1995. Ряд глав посвящен обзору большого количества органических и неорганических твердых соединений.

Feltz A., Amorphous inorganic materials and glasses. VCH, Weinheim, 1993. (Есть перевод: *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Пер. с англ. — М.: Мир, 1986.) Рассмотрены свойства всевозможных стеклообразных веществ.

The encyclopedia of inorganic chemistry, ed. R. B. King. Wiley, New York, 1994. Представляют интерес следующие статьи: *Livage J.*, Solids: sol-gel synthesis, Vol. 7, pp. 3836–51; *West A. R.*, Solids: characterization by powder diffraction, Vol. 7, pp. 3851–68; *Catlow C. R. A.*, Solids: computer modelling; Vol. 7, pp. 3868–99. Также интересны статьи: *Greedan J. E.*, Magnetic oxides, Vol. 4, pp. 2017–48; *Hatfield W. E.*, Magnetism of transition metal ions, Vol. 4, pp. 2066–75; *Hatfield W. E.*, Magnetism of extended arrays in inorganic solids, Vol. 4, pp. 2049–65.

УПРАЖНЕНИЯ

18.1 Опишите природу дефектов Френкеля и Шоттки, а также экспериментальные методы их обнаружения. Могут ли дефекты этих типов обусловить нестехиометричность соединения?

18.2 Из каждой пары соединений: а) NaCl и NiO, б) CaF_2 и PbF_2, в) Al_2O_3 и Fe_2O_3 — выберите то, в структуре которого высокая концентрация дефектов наиболее вероятна. Предположите, какого типа дефекты могут быть, ответ обоснуйте.

18.3 Чем отличаются собственные дефекты от примесных? Приведите примеры дефектов каждого типа в реальных соединениях.

18.4 Нарисуйте элементарную ячейку ReO_3, обозначьте атомы обоих типов. Достаточно ли «открыта» эта структура, чтобы было возможно провести интеркаляцию ионов Na^+? Если да, то каково наиболее вероятное место их размещения?

18.5 Является ли плоскость кристаллографического сдвига дефектом, способом описания структуры нового типа или и тем и другим одновременно? Ответ обоснуйте.

18.6 Изобразите схематично структуру каменной соли и определите междоузлия, в которые может мигрировать катион. Какова природа «узкого места» между нормальным узлом и междоузлием?

18.7 Сравните природу дефектов в TiO и FeO.

18.8 Как можно экспериментально отличить твердый раствор от серии структур с плоскостями кристаллографического сдвига, если вещество имеет переменный состав?

18.9 Помня, что химия окислительно-восстановительных процессов в оксидах металлов во многом напоминает таковую для ионов металлов в растворах, объясните, какой из оксидов — TiO, MnO, NiO — а) труднее всего окисляется на воздухе; б) легче всего восстанавливается.

18.10 Опишите электропроводность TiO и NiO и интерпретируйте разницу в свойствах на основе закономерного изменения электронной структуры металлов вдоль 3*d*-ряда элементов.

18.11 Выше 146°C AgI становится ионным (Ag^+) проводником. Таблетку, приготовленную из этого вещества, зажимают между серебряными электродами, нагревают до 165°C и прилагают к электродам разность потенциалов в 0,1 В. Нарисуйте схему аппарата и опишите изменения, которые произойдут с электродами за время его работы.

18.12 На сколько изменятся массы катода, анода и таблетки AgI (см. предыдущее упражнение) после того, как через описанный аппарат пройдет $1 \cdot 10^{-3}$ моль электронов?

18.13 В чем разница в механизмах взаимодействия неспаренных электронов в ферромагнетике и антиферромагнетике?

18.14 Магнитные исследования феррита $CoFe_2O_4$ указывают на наличие 3,4 неспаренных электронов на формульную единицу. Предложите распределение катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям, которое согласовалось бы с этой величиной.

18.15 Структуру сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ нередко описывают как производную от перовскита. Не касаясь проблемы заряда ионов, опишите разницу между этой структурой и исходной структурой перовскита.

ЗАДАНИЯ

18.1 С учетом величин Δ_c и $\Delta_т$ (см. ниже), определите, в каких позициях (октаэдрических или тетраэдрических) преимущественно разместятся ионы Ni^{2+} и Fe^{3+} (A и B соответственно) в структуре нормальной и обращенной шпинели (предполагая, что доминирующим фактором является поле лигандов). $\Delta_о$: Fe^{3+} (1400 см$^{-1}$), Ni^{2+} (860 см$^{-1}$); $\Delta_т$: Fe^{3+} (620 см$^{-1}$), Ni^{2+} (380 см$^{-1}$).

18.2 Магнетит Fe_3O_4 обладает структурой шпинели и относится к группе ферритов. В структуре нормальной шпинели 8 тетраэдрических пустот были бы заполнены ионами Fe^{2+} и 16 октаэдрических — ионами Fe^{3+}. При комнатной температуре магнетит обладает высокой электропроводностью (около $2 \cdot 10^2$ См/см). Согласуются ли эти данные со структурой нормальной шпинели? Если нет, предложите другую структуру шпинели, которая объясняла бы высокую электропроводность.

18.3 TiO кристаллизуется в структуре NaCl, но содержит большое количество дефектов Шоттки как в катионной, так и в анионной подрешетке. LiCl также кристаллизуется по типу NaCl, но концентрация дефектов в нем очень мала. Как окислительно-восстановительные свойства катионов связаны с концентрацией дефектов в структуре?

18.4 Для Fe_xO обычно $x < 1$. Определите, какие дефекты в катионной подрешетке приводят к такому типу нестехиометрии.

18.5 При температурах выше 50°C Ag_2HgI_4 становится хорошим проводником. Объясните, почему основной вклад в проводимость вносят ионы Ag^+, а не Hg^{2+}.

18.6 При легировании NiO небольшим количеством Li_2O электропроводность кристаллов возрастает. Предложите механизм, объясняющий это явление. (Подсказка: Li^+ замещает Ni^{2+}.)

18.7 Cr_2O_3 окрашен в темно-зеленый цвет, но если легировать им изоструктурный Al_2O_3, то получается твердый раствор ярко-красного цвета. Объясните это явление.

18.8 Твердые PbF_2 и ZrO_2 при высоких температурах становятся хорошими анионными проводниками. Опишите их кристаллическую структуру. За счет чего в ней может происходить перенос ионов?

18.9 Как меняется фактор заселенности в ряду Fe_3O_4, Cr_3O_4, Mn_3O_4? Как фактор заселенности связан с энергией стабилизации полем лигандов?

18.10 В перовскитах ABO_3 в позиции A часто располагается двухзарядный ион, а ион с более высоким зарядом — в позиции B. Какие факторы определяют эту закономерность?

18.11 Сверхпроводники часто классифицируют как 1-го или 2-го рода. Укажите физические характеристики, на которых базируется эта классификация.

18.12 Сформулируйте два правила Захариасена, определяющие возможность образования стекол, и с их помощью объясните следующее наблюдение: охлаждение расплавленного CaF_2 приводит к кристаллической твердой фазе, в то время как охлаждение расплава SiO_2 с той же скоростью приводит образованию стекла.

18.13 Предложите процесс получения керамики, состоящей из поликристаллических оксидов титана и алюминия, исходя из $TiCl_4$ и $AlCl_3$.

18.14 Опишите взаимодействия между фрагментами Mo_6S_8 в структурах фаз Шеврёля.

19 БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Эта глава посвящена стремительно развивающейся области бионеорганической химии, которая в основном исследует биологическую роль ионов металлов. Сначала дан общий обзор ионов металлов, встречающихся в природе, их основных функций, а затем обсуждаются лиганды, с которыми эти ионы связаны в биологических комплексах. Как правило, эти лиганды значительно сложнее, чем те, что рассмотрены в предыдущих главах. Взаимодействие между ними и ионами металлов в биологических комплексах тонко сбалансировано. В качестве примера рассматриваются процессы переноса кислорода. Бо́льшая часть главы посвящена ферментам, в которых ионы металлов входят в состав активных центров. Ферменты катализируют такие важнейшие биологические процессы, как окисление и восстановление, включая фиксацию азота. Завершают главу обзор накопленных к настоящему времени знаний о процессе фотосинтеза, который служит основным источником энергии для живых организмов, и краткое обсуждение роли ионов металлов в медицине.

В отличие от простого и статического мира «классических» неорганических веществ живая природа основана на значительно более сложных структурах — клетках, которые находятся в состоянии, очень далеком от равновесия, за счет постоянно протекающих процессов обмена энергией и массой. Для поддержания устойчивого состояния используются соединения очень многих элементов, поэтому основные принципы неорганической химии оказываются весьма полезными для анализа процессов, происходящих в биологических системах. На стыке неорганической химии и биохимии и родилась наука, называемая бионеорганической химией. В то время как знание неорганических реакций помогает объяснять биохимические процессы, знание структур комплексов, придуманных природой, стимулирует поиск новых неорганических соединений, с помощью которых можно моделировать биологические процессы, проверять наши предположения об их природе и расширять знания о биологической роли металлов.

Хотя биохимическая роль элементов главных групп весьма значительна, одно из основных направлений бионеорганической химии связано с химией d-металлов, которой в основном и посвящается эта глава. Будут рассмотрены случаи необычных координационных окружений ионов металлов, а также многие типы реакций, которые уже обсуждались ранее: кислотно-основные реакции по Брёнстеду и по Льюису, окислительно-восстановительные реакции, связанные с переносом электронов и групп атомов, и фотохимически инициируемые реакции переноса электронов.

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

Распространенность элементов в живой природе и земной коре сильно различается. Как видно из табл. 19.1, земная кора очень богата алюминием и кремнием, но их очень мало в организмах млекопитающих. Некоторые элементы, содержащиеся в земной коре лишь в следовых количествах, напротив, играют центральную роль в борьбе живой природы с термодинамическим равновесием; примерами могут служить медь и селен. Наиболее показателен пример кобальта, который в живых организмах встречается в виде единственного соединения — кофермента B_{12}. Многие редкие элементы, например бериллий, таллий или уран, в биологических системах не встречаются.

Таблица 19.1. Распространенность элементов по массе в порядке убывания

Земля		*Человек*
кора	*океаны*	
O	O	H
Si	H	O
Al	Cl	C
Fe	Na	N
Ca	Mg	Na
Mg	S	K
Na	Ca	Ca
K	K	Mg
Ti	C	P
H	Br	S
P	B	Cl

19.1. Биологическая роль ионов металлов

В табл. 19.2 приведены основные типы биологических молекул, содержащих ионы металлов; большинство из них относятся к белкам. Активные центры примерно 30% ферментов содержат ионы металлов. Эти **металлоферменты** катализируют многие процессы: кислотный гидролиз (гидролазы), реакции окисления (оксидазы и оксигеназы), а также реакции с перестройкой углеродного скелета молекул (синтазы и изомеразы). Ионы металлов важны и для сохранения определенной структуры молекул. Например, ионы Ca^{2+} регулируют сворачивание молекул белков. Как видно из таблицы, молекулы, содержащие ионы металлов (не только ферменты), служат переносчиками электронов,

Таблица 19.4. Минералы в биологических структурных материалах

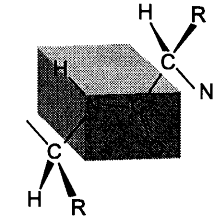
Минерал	*Формула*	*Организмы*	*Органы*
Кальцит	$CaCO_3$	Птицы	Яичная скорлупа
Арагонит	$CaCO_3$	Моллюски	Оболочка
Гидроксиапатит	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	Позвоночные Млекопитающие	Кости
Диоксид кремния	$SiO_2 \cdot nH_2O$	Диатомеи Блюдечки Растения	Клеточные стенки Зубы Листья

химическими предпочтениями, соответствующими жесткостью (мягкостью) и электродным потенциалом.

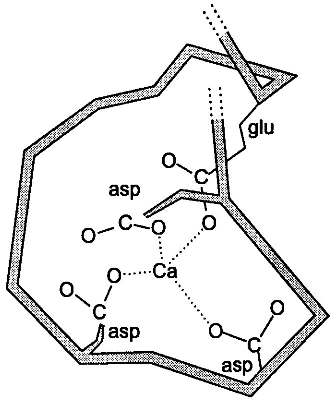
Данная глава в основном посвящена полипептидам. Эти макромолекулы образуются из α-аминокислот, объединенных пептидными связями (**1**). Иногда употребляют термин «пептидный остаток», понимая под этим часть аминокислоты, которая остается в макромолекуле после образования пептидной связи и выделения молекулы воды. В табл. 19.3 перечислены 20 аминокислот, которые встречаются в природных белках, и их сокращенные обозначения. Заметим, что боковые цепи этих аминокислот несут на себе различные функциональные группы — алкильные, карбоксильные (–COOH), гидроксильные (–OH), меркаптогруппы (–SH) и аминогруппы ($-NH_2$). Алкильные группы обладают гидрофобным характером, а более полярные — в большей или меньшей степени гидрофильным. Большинство полярных групп служат брёнстедовскими кислотами или основаниями или льюисовскими основаниями, координирующимися к ионам металлов. Очень важная роль функциональных групп пептидных остатков связана с модификацией координационного окружения ионов металлов в металлоферментах. Это во многом определяет свойства металлоферментов, и особенности этого явления будут рассмотрены подробно.

Кроме металлоферментов ионы металлов входят в состав аморфных твердых веществ или кристаллических соединений, играющих роль структурного материала во многих организмах (табл. 19.4)[1]. В разделе 11.1. упоминался основной промышленный источник фосфатов и фосфора — кальцийсодержащий минерал гидроксиапатит. Этот минерал широко распространен в животном мире как основная составляющая часть костей, зубов и твердых оболочек. Минеральные вещества обычно сосуществуют с органическими. Например, в костях и зубах гидроксиапатит содержится вместе с белком коллагеном, который определяет форму и механические свойства растущих кристаллов минерала. Соединения кремния распространены в природе значительно меньше, однако есть одно исключение — морские диатомовые водоросли. Отложения отмерших водорослей на морском дне носят название «диатомовая земля». Это прекрасный материал для фильтров, как лабораторных, так и промышленных.

[1] Краткий, но полезный обзор [*Mann S.*, J. Chem. Soc. Dalton, 3953 (1997)].



1 Пептидная связь



2

Ионы металлов используются в живой природе для катализа, передачи сигналов, сохранения энергии и как составляющие минеральных каркасов мягких и жестких тканей.

19.2. Биохимия кальция

Помимо того, что ионы Ca^{2+} входят в состав твердых структурных биоматериалов, они играют важную роль в процессах выделения и действия гормонов, сокращения мышц, свертывания крови и стабилизации структуры белков. Данные рентгеноструктурных исследований и спектроскопии ЯМР показывают, что эти процессы контролируются конформационными изменениями, возникающими при присоединении иона Ca^{2+} к кальмодулину, тропонину C и другим родственным белкам, поскольку перечисленные белки принимают участие в активации мембранных каналов и рецепторов на поверхности клеток[1].

Многие особенности биохимии кальция вытекают из его сродства к жесткому лиганду кислороду и умеренной лабильности его комплексов, находящейся примерно посередине между лабильностью комплексов щелочных металлов и d-металлов, с одной стороны, и инертностью комплексов более легких аналогов кальция — бериллия и магния — с другой. Разница в свойствах Ca^{2+} и Mg^{2+} объясняется тремя факторами. Во-первых, вследствие малой селективности ион кальция может связывать нейтральные кислородсодержащие донорные лиганды (карбонильные соединения, спирты) примерно так же, как и воду. Во-вторых, ион кальция напоминает ионы щелочных металлов (натрия и калия) склонностью к высоким координационным числам и неправильным координационным окружением. Обладая более высоким зарядом, Ca^{2+} может связывать анионы, которые ионы щелочных металлов связывать не способны. В-третьих, скорости отрыва и присоединения лигандов к иону кальция весьма высоки: скорость присоединения определяется лишь скоростью диффузии, а скорость отрыва — прочностью образующегося комплекса. Скорость обмена молекул воды в координационной сфере Mg^{2+} составляет 10^5 $с^{-1}$, что примерно в 1000 раз меньше, чем у Ca^{2+}. Большая скорость реакций обмена в совокуп-

[1] *Chazin W. J.*, Nature Structural Biology, **2**, 707 (1995).

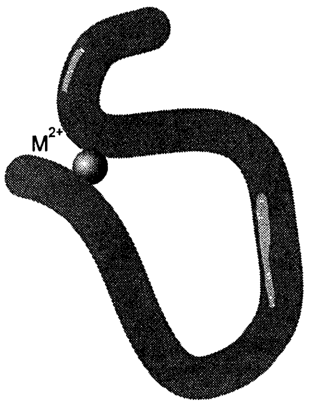


Рис. 19.1. Ион металла, например Ca^{2+}, может оказывать существенное влияние на конформацию полипептидной цепи белка.

ности с высокой чувствительностью системы делает ион кальция «удобным» для использования в системах, в которых нужен быстрый отклик на внешнее воздействие, например, при открытии или закрытии мембранных каналов, при регулировании ионного транспорта или при сокращении мышечных клеток.

Белки, связывающие кальций, содержат много остатков аспарагиновой и глутаминовой кислот, у которых карбоксильные группы боковых целей могут выступать как жесткие кислородные лиганды. Строение одной из полостей, вмещающих ион Ca^{2+}, было определено по данным рентгеноструктурного анализа. Ион кальция связан с четырьмя карбоксилатными атомами кислорода, расположенными в виде искаженного тетраэдра (**2**). Ионы Ca^{2+} нередко служат «мостиками», связывая различные фрагменты белковых молекул путем координации к анионным или даже карбонильным группам (рис. 19.1). При этом реализуется специфическая конформация полипептидной цепочки. Примером может служить только что рассмотренная структура (**2**): полипептидная цепочка сворачивается таким образом, чтобы ион кальция координировал четыре карбоксильные группы. В результате возникает сдвиг в расположении боковых групп в одной спиральной части макромолекулы по отношению к другой. Изменения в конформации белковых молекул регулируют структуру и жизнедеятельность клеток, в частности скорость их роста и энергообмена.

Двухзарядные ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} влияют на конформацию белковых молекул и тем самым — на структуру и жизнедеятельность клеток; лабильность комплексов Ca^{2+} обеспечивает возможность быстрых структурных изменений.

19.3. Перенос и хранение кислорода

Реакции молекулярного кислорода будут обсуждаться на протяжении всей главы, поскольку процессы его поглощения (дыхания) и выделения (фотосинтеза) представляют собой важнейшие примеры биологических окислительно-восстановительных реакций, переноса электронов, переноса атомов и фотохимических процессов. В результате эволюции образовались белки трех типов,

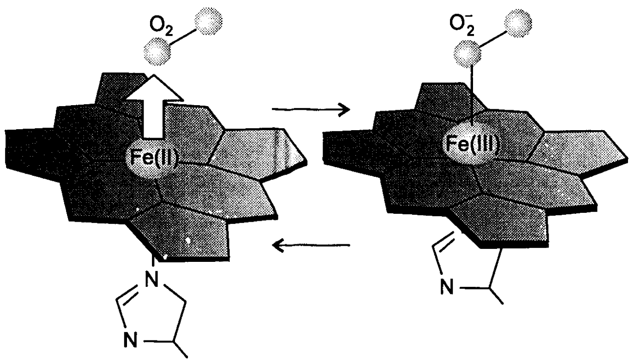


Рис. 19.2. Когда молекула O_2 присоединяется к активному центру гемоглобина (гему), атом железа(II) сдвигается навстречу и происходит перенос электрона. Железо окисляется до Fe(III), а молекула кислорода восстанавливается до O_2^-.Заметьте, что порфириновое кольцо прогибается в сторону гистидинового остатка (слева), но снова становится плоским при присоединении кислорода (справа).

способные связывать и транспортировать кислород. Их обычно называют переносчиками кислорода. Активный центр каждого такого белка содержит один или два иона металла в зависимости от конкретного организма.

Из переносчиков кислорода наиболее известен и распространен гемоглобин (рис. 19.2), который содержится в эритроцитах крови позвоночных животных. Его биологическая роль состоит в переносе кислорода от легких или жабр к тканям, где он в процессе дыхания восстанавливается до CO_2. Организмы позвоночных способны также запасать кислород, для этого предназначен белок миоглобин. Активный центр этого белка похож на активный центр гемоглобина. За счет кислорода, запасенного в миоглобине, мышечная ткань может совершать активную работу, расходуя кислород интенсивнее, чем он доставляется гемоглобином.

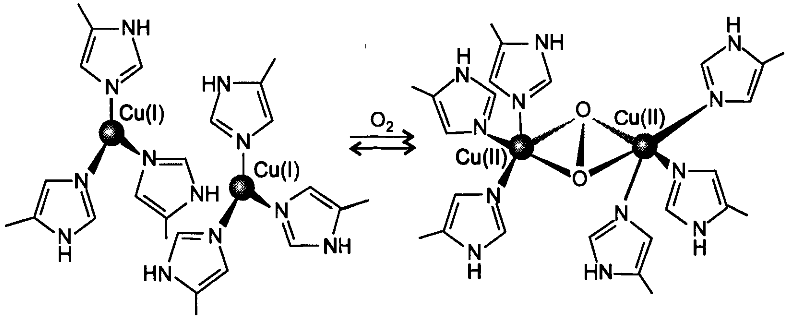


Рис. 19.3. Фрагмент структуры переносчика кислорода — гемоцианина, найденного у моллюсков и артропод. Присоединение молекулы кислорода приводит к окислению двух атомов меди(I) до меди(II), а кислород восстанавливается до O_2^{2-}.

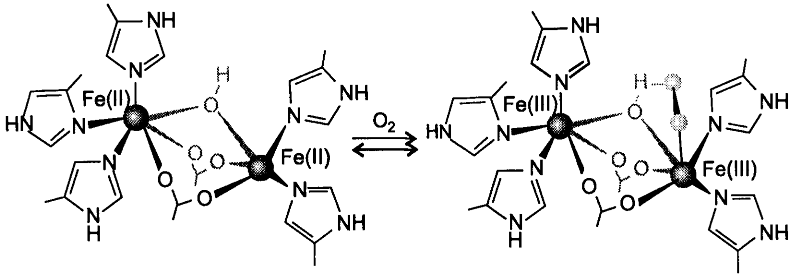


Рис. 19.4. Фрагмент структуры переносчика кислорода — гемэритрина, обнаруженного у некоторых морских червей. Присоединяясь, молекула кислорода восстанавливается до иона HO_2^-, а атомы железа(II) окисляются до Fe(III).

Переносчик кислорода другого типа — гемоцианин (рис. 19.3) — найден у некоторых улиток (моллюсков) и крабов (членистоногих). Активный центр, связывающий молекулу O_2, состоит из двух атомов меди, соединенных непосредственно с молекулой белка. Взаимодействие с молекулой кислорода приводит к окислению меди до Cu^{2+}, при этом кислород восстанавливается до O_2^{2-}.

Третий переносчик кислорода — гемэритрин (рис. 19.4) — изредка встречается у морских червей. Активный центр гемэритрина состоит из двух ионов Fe^{2+}, расположенных близко друг к другу, которые также связаны с молекулой белка, а не с гемовым макроциклом. Молекула кислорода в виде гидропероксид-иона HO_2^- связывается одним концом с одним из атомов железа. Интересно отметить, что некоторые из организмов, содержащих гемэритрин, для хранения кислорода используют миоглобин, обладающий совсем другой структурой активного центра.

Молекула O_2 связывается с железопорфириновыми фрагментами гемоглобина и миоглобина, с ионами меди, присоединенными к белку, в гемоцианине и с ионами железа, также присоединенными к белку, в гемэритрине.

а) Гемоглобин и миоглобин

Спиральная белковая часть молекулы гемоглобина (Hb) играет интересную роль в функционировании этого белка как переносчика кислорода. Ее витки работают как пружина, которая реагирует на деформацию, возникающую при координации молекулы O_2 к железопорфириновому фрагменту, при этом молекула белка, как пружина, передает это напряжение другим фрагментам[1]. В результате сродство второго железопорфиринового фрагмента к кислороду возрастает. Это явление носит название **кооперативного эффекта**, за счет которого гемоглобин поглощает и отдает молекулы кислорода более эффективно. Таким образом, присоединение молекулы O_2 включает не только комплексообразование на активном центре, но и изменение структуры белка.

[1] *Cowan J. A.*, Inorganic Biochemistry. Wiley — VCH, New York, 1997.

Рис. 19.5. Схема структуры миоглобина. Показана полипептидная цепочка, свернутая в спираль.

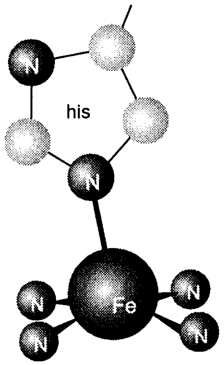


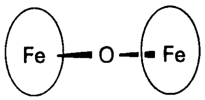
Рис. 19.6. Координационное окружение атома железа в миоглобине.

Молекула O_2 при взаимодействии с активным центром, содержащим Fe^{2+}, проявляет свойства сильного π-акцептора, поэтому не удивительно, что и другие лиганды, обладающие этим свойством, способны образовывать прочные связи с активными центрами гемоглобина и миоглобина. К настоящему моменту изучены комплексы этих белков с лигандами NO, CO, CN^-, RNC, N_3^- и SCN^-, все они очень прочные и могут полностью подавить функцию гемоглобина с летальными последствиями для организма.

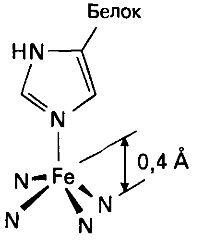
Полипептидная цепочка гемоглобина играет очень важную роль. Свободный гем — комплекс железа с порфирином без полипептида — необратимо окисляется молекулярным O_2 в комплекс железа(III), содержащий мостиковый атом кислорода (**3**) и неспособный к переносу O_2. Эта окислительная димеризация могла бы оказаться фатальной для биологической функции металлопорфиринов, если бы не полипептидная цепочка, окружающая и защищающая активный центр в гемоглобине и миоглобине.

Структура дезоксимиоглобина (бескислородной формы миоглобина (Mb)) схематически показана на рис. 19.5. Из него видно, что полипептидная цепочка охватывает активный центр. Белковый «карман», в котором расположен гем, образован аминокислотными остатками с неполярными боковыми группами, т. е. является гидрофобным. Эти же группы не позволяют приблизиться к активному центру крупным молекулам и делают невозможным образование димеров с мостиками Fe–O–O–Fe. Гидрофобные группы также предотвращают сольватацию ионов, образующихся при взаимодействии O_2 и гема. В результате комплекс Fe(II) существует достаточно долго, чтобы связывать и переносить O_2. Эта реакция — типичный пример того, как точно белковые молекулы могут «контролировать» реакционную среду.

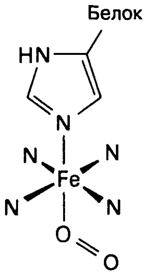
Дезоксимиоглобин представляет собой высокоспиновый пятикоординационный комплекс Fe(II), в котором четыре из пяти координационных мест занимают донорные атомы азота порфиринового кольца. Пятое место занимает атом азота имидазольного остатка гистидина, который связывает гем с белковой



3



4



5

частью (рис. 19.6). Такие пятикоординационные комплексы Fe(II) всегда высокоспиновые. Высокоспиновый ион $Fe^{2+}(t_{2g}^4e_g^2)$ крупнее центральной полости порфиринового цикла, поэтому он располагается на 0,4 Å выше плоскости порфирина (**4**). В высокоспиновых комплексах Fe(II) с порфиринами, включая гем, молекулы порфиринов неплоские, в то время как низкоспиновый ион обладает меньшим радиусом и хорошо размещается в полости порфирина. Когда молекула O_2 достраивает окружение иона железа до шестикоординационного, комплекс становится низкоспиновым, ион $Fe(II)(t_{2g}^6)$ уменьшается и сдвигается в плоскость порфиринового цикла (**5**). Эти структурные изменения четко подтверждаются данными рентгеноструктурного анализа.

Спиральные белковые фрагменты молекул гемоглобина и миоглобина вызывают кооперативный эффект при связывании O_2 и предохраняют активные центры от окислительной димеризации.

б) Модельные системы, содержащие кобальт

Для понимания механизма работы переносчиков кислорода было исследовано взаимодействие молекулы O_2 со многими комплексами переходных металлов. Результаты оказались интересными не только в плане изучения поставленной проблемы, но и для понимания механизма процесса окисления молекулярным кислородом. Наиболее общую картину удалось получить, исследуя реакции O_2 с комплексами кобальта.

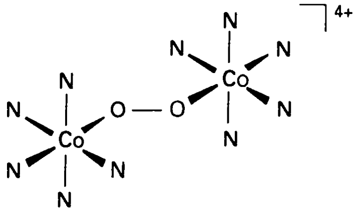
Реакции комплексов Co(II), как и простых комплексов Fe(II), с молекулой O_2 начинаются с процесса переноса электрона:

$$[LCo]^{2+} + O_2 \longrightarrow [LCo^{3+}O_2^-]$$

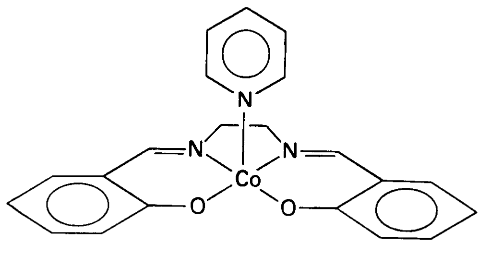
Продукт можно формально представить как комплекс Co(III) с надпероксид-ионом O_2^-, который легко реагирует дальше с образованием комплекса с мостиковым пероксид-ионом O_2^{2-}:

$$[LCo^{3+}O_2^-] + [LCo]^{2+} \longrightarrow [LCo^{3+} - (O_2^{2-}) - Co^{3+}L]$$

Была изучена структура комплекса $[(H_3N)_5Co{-}O_2{-}Co(NH_3)_5]^{4+}$ (**6**); расстояние O—O, равное 1,47 Å, практически совпадает с типичным для пероксидов расстоянием 1,49 Å.



6



7 [Co(salen)(py)]

Комплексы Co(II) с лигандами типа salen (N,N′-бис(салицилиден)этилендиамин — Шиффово основание и хелатообразующий лиганд в (**7**)) и основанием типа пиридина взаимодействуют с O_2 быстро и обратимо по реакции, предполагаемой также для Hb и Mb:

$$[Co(salen)(py)] + O_2 \rightleftharpoons [Co(O_2)(py)(salen)]$$

По данным рентгеноструктурных исследований, длина связи O—O составляет 1,26 Å, что находится посередине между O_2 (1,21 Å) и O_2^- (1,34 Å).

Данные спектров ЭПР указывают на наличие одного неспаренного электрона, взаимодействующего с ядром ^{59}Co. Этот электрон не может принадлежать иону кобальта(II), поскольку высокоспиновый d^7-комплекс Co^{2+} должен содержать три неспаренных электрона. Исследования родственных комплексов показывают, что поле лигандов недостаточно сильно, чтобы сделать комплекс низкоспиновым (тогда остался бы один неспаренный электрон). Рассчитанные из спектров ЭПР константы сверхтонкого взаимодействия также не согласуются с предположением низкоспиновой d^7-конфигурации. Экспериментальные данные лучше согласуются с предположением, что существует низкоспиновый комплекс $Co(III)(d^6)$ с O_2^-.

Альтернативное объяснение наблюдаемой длины связи O—O в молекуле кислорода состоит в том, что последняя может быть и σ-донором, и π-акцептором. σ-Связь Co—O осуществляется за счет неподеленной пары электронов O_2, в то время как π-связывание происходит за счет переноса электронов с d_{zx}- и d_{yz}-орбиталей атома кобальта на π^*-орбитали O_2 (дативная связь). При этом связь O—O ослабляется и удлиняется. Если лиганд, находящийся в *транс*-положении к молекуле O_2, также обладает свойствами π-акцептора, его свойства должны сильно влиять на процесс связывания кислорода.

Хотя ионы кобальта не найдены в природных переносчиках кислорода, синтетические комплексы кобальта оказали существенную помощь в построении моделей связывания и переноса кислорода.

Пример 19.1. ***Определение степени переноса электрона на молекулу O_2.***
На рис. 19.7 приведена зависимость логарифма константы равновесия связывания O_2 комплексами кобальта с Шиффовыми основаниями (SB) и различными аксиальными лигандами (L) [Co(SB)L] от стандартного потенциала Co(III)/Co(II) для соответствующих систем. Какой вывод можно сделать из того, что график практически линеен?

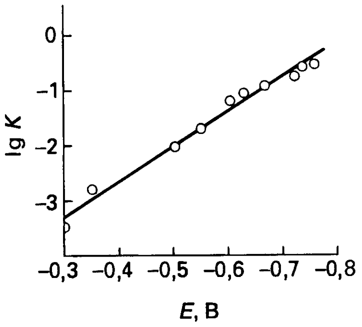
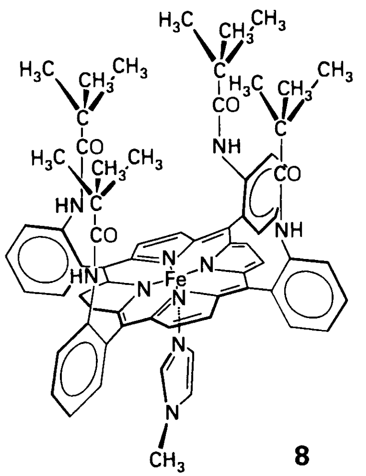


Рис. 19.7. Линейная зависимость между $\lg K$ и E для ряда комплексов с основаниями Шиффа.



8

Ответ. Поскольку $\lg K$ пропорционален стандартной энергии Гиббса реакции и стандартный потенциал тоже пропорционален $\Delta_r G^\circ$, эта зависимость и должна быть линейной (разд. 14.7). Поскольку энергии Гиббса процессов восстановления и связывания O_2 нарастают симбатно, логично предположить, что процесс связывания включает перенос электрона с Co(II) на O_2. Однако возрастание потенциала на 0,4 В (что соответствует 40 кДж/моль) приводит к возрастанию $\lg K$ лишь на 2,1 (что соответствует 12 кДж/моль). Это означает, что перенос электрона осуществляется не полностью, и комплексы Co(II)$-O_2$ и Co(III)$-O_2^-$ представляют собой идеализированные крайние случаи.

Вопрос 19.1. Длины связей O—O в O_2, KO_2 и BaO_2 равны соответственно 1,21 Å, 1,34 Å и 1,49 Å. Эти значения можно считать реперными для определения степени окисления по длине связи. Для комплексов $[Co(CN)_5O_2]^{3-}$, $[Co(bzacen)(py)O_2]$ (bzacen — ациклический тетрадентатный лиганд, содержащий, подобно salen, два донорных атома азота и два — кислорода), $[(H_3N)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5]^{4+}$ и $[(H_3N)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5]^{5+}$ длины связей O—O составляют 1,24 Å, 1,26 Å, 1,47 Å и 1,30 Å. Насколько полно происходит в этих комплексах перенос электрона с ионов Co^{2+} на молекулу O_2?

в) Железосодержащие модельные переносчики кислорода

Первые попытки получения модельных железопорфириновых комплексов — потенциальных переносчиков кислорода — оказывались неудачными из-за окисления этих комплексов до димеров с мостиковым атомом кислорода. Решить эту проблему удалось путем синтеза замещенных порфиринов, устойчивых к такому окислению и способных обратимо связывать кислород. Успешными оказались три подхода. Один из них основан на введение в молекулу порфирина громоздких заместителей, которые не позволяют двум молекулам сблизиться настолько, чтобы мог образоваться димер. Именно этот способ реализуется в природных соединениях[1]. Второй путь состоит в применении низких температур, при которых реакция окислительной димеризации протекает медленно, третий — в иммобилизации (связывании) комплексов на поверхности (например, силикагеля), при этом димеризация становится невозможной. Комплексы, полученные первым способом, по своему поведению больше напоминают гемоглобин и миоглобин.

Димеризация стерически запрещена в так называемых **«частокольных» порфиринах**, в которых «частокол» состоит из группы блокирующих заместителей, «торчащих» с одной стороны плоского цикла. При этом координация объемного лиганда, например N-алкилимидазола, возможна только с противоположной стороны. Имидазол (Im) — эффективный σ-донор, облегчающий координацию π-акцептора (в частности O_2) в *транс*-положение. Образуется комплекс со сродством к кислороду, близким к таковому у миоглобина; заместители «частокола» образуют «карман» для молекулы O_2 и не дают образоваться комплексу $[Fe(porph)(Im)_2]$. «Частокол» также предохраняет комплекс от реакции со второй молекулой [Fe(porph)(Im)] и образования химически неактивного пероксида.

Пример такого комплекса показан на схеме (**8**). Присоединение молекулы кислорода приводит к структуре, очень похожей на (**5**): угол FeOO равен 136°, а длина связи O—O — 1,25 Å. Эту систему можно рассматривать как модель комплексов Hb и Mb с кислородом. Комплекс (**8**) диамагнитный (низкоспиновый), можно считать, что это комплекс двухвалентного железа (конфигурация d^6) с синглетной молекулой O_2. Следовательно, окисление металла и восстановление кислорода менее существенны при образовании комплексов железа, чем комплексов кобальта. Однако к этому выводу следует относиться с большой осторожностью, поскольку ряд фактов таким образом объяснить не удается.

Частота колебаний группы O_2 составляет 1107 см$^{-1}$, что значительно ближе к частоте колебаний иона O_2^- (1145 см$^{-1}$), чем молекулы O_2 (1550 см$^{-1}$). Таким образом, вероятнее оказывается комбинация O_2^- ($S = -1/2$) и низкоспинового Fe^{3+} (также $S = -1/2$). Отсутствие неспаренных электронов в комплексе заставляет предположить, что спины O_2^- и Fe^{3+} спарены подобно тому, как это происходит у модельных соединений кобальта. Правомерность такого объяснения подтверждает тот факт, что аналогичный d^3-комплекс Cr(III) с порфирином и кислородом имеет только два неспаренных электрона. Поскольку Cr(III) имеет три неспаренных электрона, единственное объяснение заключается в том, что один из электронов спаривается с электроном из O_2^-. Конфликт между двумя интерпретациями еще раз подчеркивает, что нельзя присваивать дискретные заряды ионам и лигандам в комплексах. Такой подход слишком упрощен и используется лишь потому, что позволяет интерпретировать реакции и структуры. Его буквальное истолкование некорректно.

Модельные железосодержащие комплексы — переносчики кислорода содержат «частокольные» порфирины. В этих комплексах стерические затруднения препятствуют образованию димеров.

[1] Другие методы блокирования одной стороны порфиринового кольца обсуждаются в [*Collman J. P., Zhang X., Wong K., Brauman J.*, J. Amer. Chem. Soc., **116**, 6245 (1994)].

г) Кооперативный эффект

Функция гемоглобина состоит в том, чтобы связывать кислород в легочной ткани, где его парциальное давление высоко, переносить без потерь через кровь и передавать миоглобину в клеточных тканях. Следовательно, сродство миоглобина к кислороду при его низких парциальных давлениях должно быть выше, чем у гемоглобина, что и наблюдается на практике (рис. 19.8).

Кривая насыщения миоглобина кислородом описывается простой зависимостью:

$$\mathrm{Mb} + \mathrm{O_2} \rightleftharpoons \mathrm{MbO_2} \quad K = \frac{[\mathrm{MbO_2}]}{[\mathrm{Mb}]p} \tag{1}$$

где p — парциальное давление кислорода. **Степень насыщения кислородом** α определяется как отношение концентрации миоглобина, связанного с кислородом, к его суммарной концентрации:

$$\alpha = \frac{[\mathrm{MbO_2}]}{[\mathrm{Mb}] + [\mathrm{MbO_2}]} \tag{2}$$

Следовательно,

$$\alpha = \frac{Kp}{1 + Kp} \tag{3}$$

Кривая насыщения для миоглобина, как было сказано, описывается уравнением (3), а аналогичная кривая для гемоглобина — нет.

Кривая гемоглобина описывается подобной, но более сложной функцией, в которой необходимо заменить p на p^n, $2 < n < 3$. Еще одна особенность гемоглобина — зависимость степени насыщения от pH, хотя активный центр гема не содержит кислотных групп. Найдено, что гемоглобин легче отдает кислород при низких pH. Таким образом, O_2 легче выделяется в тех клетках, где идет активный обмен веществ (метаболизм), поскольку при этом растет концентрация CO_2 и, следовательно, понижается pH. Кроме того, процесс связывания кислорода гемоглобином чувствителен к наличию органических фосфатных групп, присоединенных к белковой молекуле даже на большом расстоянии от активного центра.

Различие в структурах миоглобина и гемоглобина состоит в том, что миоглобин содержит одну гем-группу, а гемоглобин — четыре и в некотором отношении может рассматриваться как тетрамер миоглобина (рис. 19.9). Это различие очень существенно, поскольку становится возможным кооперативный эффект: связывание одной молекулы кислорода повышает сродство соседнего активного центра. Природа этого эффекта была объяснена Перутцем, определившим кристаллическую структуру гемоглобина[1]. Когда высокоспиновый атом Fe(II), расположенный на 0,4 Å выше плоскости порфиринового кольца, связывает молекулу O_2, его конфигурация меняется на низкоспиновую, он смещается в плоскость порфирина и отодвигает гистидиновый остаток белка вместе с участком самой пептидной цепи. В результате белковая цепь несколько

[1] *Perutz M. F., Fermi G., Luisi B., Shaanan B., Liddington R. C.*, Acc. Chem. Res., **20**, 309 (1987); *Perutz M. F.*, Mechanism of cooperativity and allosteric regulation in proteins. Cambridge University Press, 1990; *Cowan J. A.*, Inorganic Biochemistry. Wiley-VCH, New York, 1997.

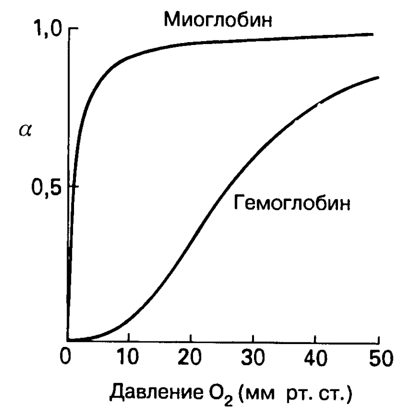


Рис. 19.8. Кривые насыщения кислородом для миоглобина и гемоглобина (зависимость относительного насыщения от парциального давления кислорода) при pH 7,2.

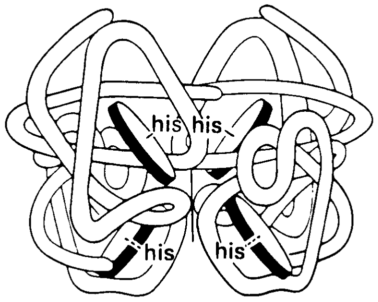


Рис. 19.9. Схема структуры гемоглобина. Показано взаимное расположение четырех фрагментов, определяющее четвертичную структуру белка.

меняет свою конформацию, что влияет на другие активные центры. Зависимость этого явления от pH и фосфатных остатков относят именно на счет изменения конформации белковой цепи. Это еще раз подчеркивает чувствительность структур биологических макромолекул к воздействию на больших расстояниях.

Кооперативный эффект облегчает передачу кислорода с гемоглобина, захватывающего кислород, на миоглобин, ответственный за его запас в тканях.

ФЕРМЕНТЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ ПО МЕХАНИЗМУ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

В разд. 9.7 было показано, что кислотная активность (как по Брёнстеду, так и по Льюису) гидратированных ионов металлов возрастает с увеличением степени окисления центрального иона металла. Это фундаментальное свойство лежит в основе деятельности металлоферментов, которые выполняют роль кислотных катализаторов за счет льюисовской кислотности самого иона металла или брёнстедовской кислотности лиганда, легко отщепляющего протон вследствие координации к иону металла. В ряде случаев ион металла в металлоферменте оказывается способным выполнять роли, невозможные в малых комплексах в растворе. Например, активный центр фермента может быть частично экранирован от окружающей среды, так что гидратация становится невозможной. Примером может служить активный центр гемоглобина.

Ион Zn^{2+} служит составной частью активных центров многих биологических систем, выполняя роль льюисовской кислоты. Интересно проследить, почему этот ион встречается чаще, чем Mg^{2+} или Cu^{2+}, которые мало отлича-

Таблица 19.5. Характерные свойства иона цинка

1.	Более доступен, чем Ni, Cd, Fe, Cu
2.	Образует более прочные комплексы, чем Mn(II), Fe(II)
3.	Легче обменивает лиганды, чем Ni(II), Mg(II)
4.	Не вступает в окислительно-восстановительные реакции в отличие от Cu(II), Fe(II), Mn(II)
5.	Комплексы структурно нежесткие, в отличие от комплексов Ni(II), Mg(II)
6.	Наиболее сильная кислота Льюиса среди M^{2+} (за исключением Cu(II))

Fraústo da Silva J. J. R., Williams R. J. P., The biological chemistry of the elements. Oxford University Press, 1991, p. 300.

ются от него по размерам. Прежде всего, ион Zn^{2+} — более мягкий акцептор и соответственно более сильная кислота Льюиса по отношению ко многим биологическим молекулам, чем ион Mg^{2+}. Ион Cu^{2+} также довольно мягкий, однако в отличие от цинка он способен восстанавливаться до Cu^{+}, что делает возможным протекание окислительно-восстановительных реакций.

Кроме того, процесс катализа, как правило, требует перегруппировки атомов. Следовательно, с большей скоростью реакции будут протекать в окружении такого иона металла, который, оказывая влияние на структуру лигандов, способен к быстрому их присоединению и отщеплению. Фактически, комплексы Zn^{2+} обладают значительно большей лабильностью, чем аналогичные комплексы Mg^{2+} и Ni^{2+}. Более того, перегруппировки (как результат структурной нежесткости) легче протекают в комплексах Zn^{2+} по сравнению с комплексами Mg^{2+} и Cu^{2+}. Единственный ион, достаточно похожий на Zn^{2+} по свойствам, это Cd^{2+}, однако кадмий значительно более редкий элемент, нежели цинк. Уникальные особенности иона Zn^{2+} суммированы в табл. 19.5.

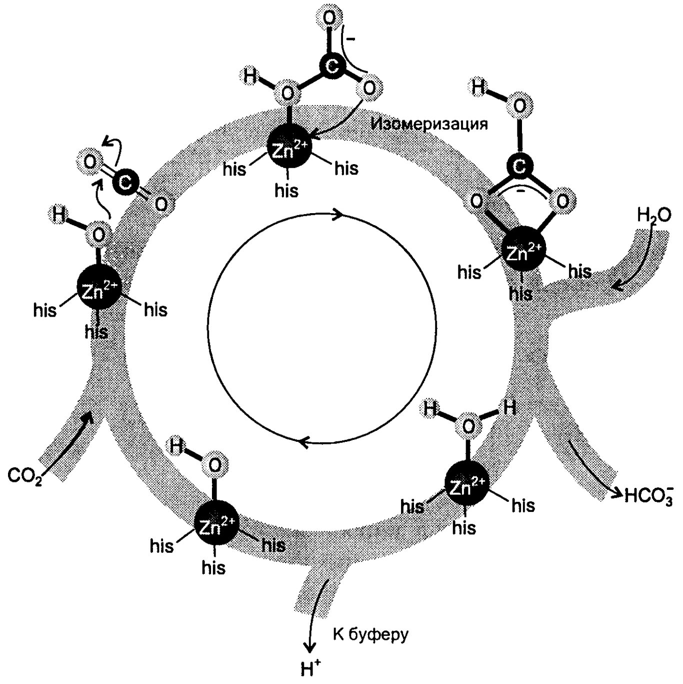
19.4. Карбоангидраза

В этом разделе рассматривается цинксодержащий фермент кабоангидраза, поскольку он хорошо изучен и относится к важному классу гидролаз (см. табл. 19.2)[1]. Карбоангидраза катализирует простую, но важную реакцию обратимой гидратации CO_2:

$$CO_2(aq) + H_2O(ж.) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

Как и для большинства реакций, катализируемых ферментами, определение последовательности превращений — задача очень трудная, и для ее надежного решения необходимо рассматривать несколько возможных вариантов. Этот цинксодержащий фермент существует в виде нескольких **изоферментов** (изозимов), т. е. генетически различных форм, обозначаемых римскими цифрами

[1] *Christianson D. W., Fierke C. A.*, «Carbonic anhydrase: evolution of the zinc binding site by nature and design». Acc. Chem. Res., **29**, 331 (1996).



Цикл 19.1.

I — VII. Карбоангидраза — это один из ряда гидролитических ферментов (гидролаз); два других — карбоксипептидаза, катализирующая отщепление аминокислот от белковых молекул, и щелочная фосфатаза, катализирующая гидролиз эфиров фосфорной кислоты.

Для характеристики карбоангидразы были привлечены разнообразные методы. Были определены кристаллические структуры нескольких изоферментов в присутствии кинетических ингибиторов. Во всех случаях цинк обладает характерным координационным числом 4, при этом три координационных места занимают атомы азота имидазольных групп остатков гистидина, а четвертое — молекула воды или гидроксил-ион.

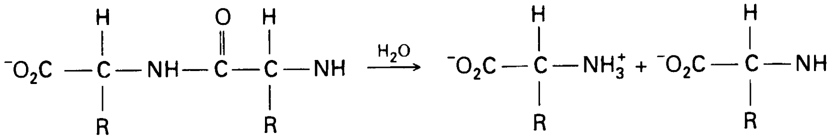
Скорости прямой и обратной реакций CO_2 и воды возрастают с ростом pH. Это наблюдение привело к предположению, что координированная к цинку молекула воды легко и обратимо превращается в ион OH^-, который выступает в роли нуклеофила по отношению к CO_2. Данный механизм представлен циклом 19.1: он включает нуклеофильную атаку координированного к цинку гидроксил-иона на CO_2 с образованием примежуточного пятикоординационного комплекса, в котором кислород карбонат-иона HCO_3^- присоединен к иону Zn^{2+}. После изомеризации HCO_3^- вытесняется молекулой воды. Депротонирование этой молекулы приводит к исходному гидроксильному комплексу, который атакует следующую молекулу CO_2. Этот механизм частично основан на данных рентгеноструктурных исследований карбоангидразы, структура которой содержит гидрофобную полость (в ней может располагаться неполярная молекула CO_2) близко к предполагаемому активному центру. Более того, ИК

спектры комплекса ингибированной формы карбоангидразы с CO_2 показывают, что эта молекула находится именно в гидрофобной полости.

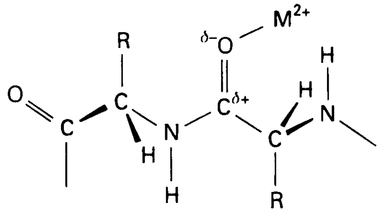
Быстрые реакции гидратации и дегидратации CO_2, катализируемые карбоангидразой, протекают в гидрофобной области рядом с активным центром.

19.5. Карбоксипептидазы

Карбоксипептидазы представляют собой еще одно семейство цинксодержащих ферментов. Их функция состоит в каталитическом гидролизе пептидных связей[1]:



Наиболее хорошо изучена бычья карбоксипептидаза А, состоящая из одной полипептидной цепи, связанной с одним ионом Zn^{2+}. Данные рентгеноструктурных исследований указывают на искаженно-тетраэдрическую координацию Zn^{2+} (рис. 19.10). Как и в случае более подробно изученной карбоангидразы, координация воды к Zn^{2+} может ускорить достижение равновесия между H_2O и нуклеофилом OH^-. Ион цинка может выступать и в роли катализатора — льюисовской кислоты, координируя карбонильную группу пептидной цепи и делая ее более уязвимой к гидролизу за счет уменьшения электронной плотности на атоме углерода (**9**).



9

По данным структурных исследований, присоединение субстрата сопровождается заметным смещением остатка тирозина (248) в сторону активного центра. По-видимому, этот остаток играет важную роль в механизме гидролиза. Рентгеноструктурные исследования с использованием модельного субстрата показали возможность альтернативного механизма, в котором атакуемая карбонильная группа образует водородную связь с остатком аргинина (127); молекула воды остается в координационной сфере цинка и атакует субстрат по гидроксо-механизму[2]. Основной интермедиат представляет собой диол, структура которого показана на рис. 19.11. Этот механизм хорошо описывает кине-

[1] *Lippard S. J., Berg J. M.*, Principles of bioinorganic chemistry. University Science Books, Mill Valley, 1994.

[2] *Lipscomb W. N., Sträter N.*, Chem. Rev., **96**, 2375 (1996).

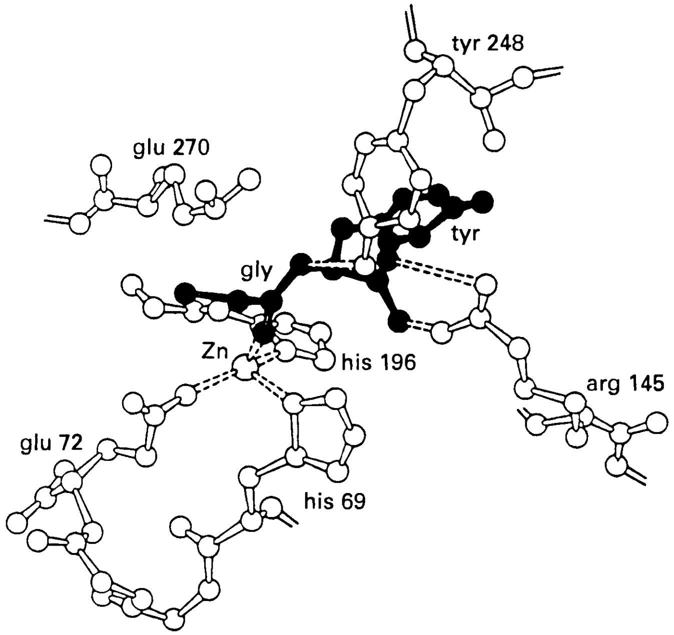


Рис. 19.10. Фрагмент кристаллической структуры карбоксипептидазы А. Выделена молекула глицилтирозина, связанная с активным центром. [*Blow D. M., Steitz T. A.*, Ann. Rev. Biochem., **39**, 79 (1970).]

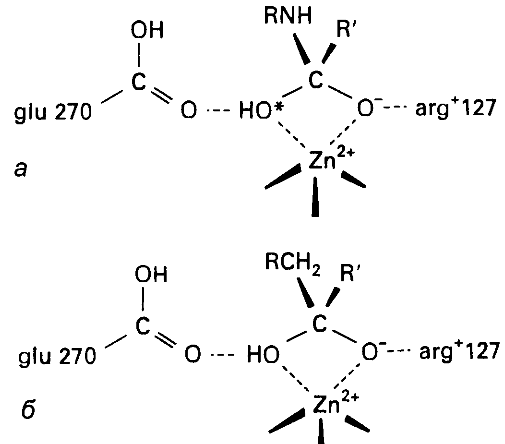


Рис. 19.11. Основной продукт реакции (диол) субстрата, катализируемой карбоксипептидазой (в предположении гидроксо-механизма). Отмеченный звездочкой атом кислорода происходит из гидроксогруппы, связанной с атакующим ионом Zn^{2+} (*а*). Аналогичная реакция, которая была исследована методом рентгеноструктурного анализа (*б*).

тику реакции и, как и в предыдущем случае, включает промежуточное пятикоординационное состояние Zn^{2+}.

Механизмы льюисовского кислотного катализа и гидроксильной атаки в равной степени пригодны для описания каталитического расщепления белков под воздействием карбоксипептидазы.

Пример 19.2. ***Предположения о биологической роли*** Ca^{2+}.

В предыдущих разделах рассматривалась роль Zn^{2+} как составной части активных центров ферментов. Двухзарядный катион Ca^{2+} также встречается в активных центрах. Учитывая лабильность комплексов и льюисовскую кислотность, предположите, какие важные свойства, например особенности кинетики или селективность в связывании лигандов, могут быть характерны для иона Ca^{2+} в активном центре фермента.

Ответ. Ион кальция значительно более жесткий и будет более селективно связывать жесткие донорные лиганды, например атомы кислорода, по сравнению с атомами серы или азота. Вследствие большего отношения заряда к радиусу, Ca^{2+} имеет большее сродство к наиболее жестким лигандам, чем ионы щелочных металлов, которые также являются жесткими акцепторами. Поэтому Ca^{2+} предпочтительнее в тех случаях, когда необходимы очень высокие скорости реакций одновременно с высоким сродством к кислородсодержащим лигандам. Скорее всего, именно поэтому ионы кальция часто задействованы в системах передачи нервных импульсов, нередко вместе с ионами щелочных металлов.

Вопрос 19.2. Предположите, где могут встречаться ферменты, содержащие в активном центре ион Cu^{2+}.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ

Фотосинтез и дыхание — процессы преобразования энергии — это важнейшие окислительно-восстановительные процессы, протекающие в живой природе, поэтому роль ферментов, катализирующих реакции окисления и восстановления, очень велика. Как было показано в гл. 6 и 14, такие реакции могут происходить путем переноса электронов, атомов и групп атомов. Металлоферменты могут катализировать реакции всех трех типов. Данный раздел посвящен ферментам, содержащим железо — единственный металл, встречающийся во всех живых организмах.

Процессы окисления и восстановления в живой клетке не проходят в один этап, а включают целый ряд стадий, составляющих последовательное окисление. Эту систему можно в некотором плане уподобить системе шлюзов, постепенно понижающих уровень воды в канале. Как и во всех неравновесных процессах, исключительно важно регулирование каждого этапа окисления, поскольку неконтролируемое окисление фактически является сгоранием.

На рис. 19.12 приведен диапазон стандартных потенциалов соединений, участвующих в окислительных процессах внутри митохондрий (органелл, в которых происходит расходование кислорода). Они включают гемсодержащие цитохромы и флавопротеины, которые также участвуют в реакциях внедрения кислорода в органические молекулы. Никотинамидадениндинуклеотид (НАД

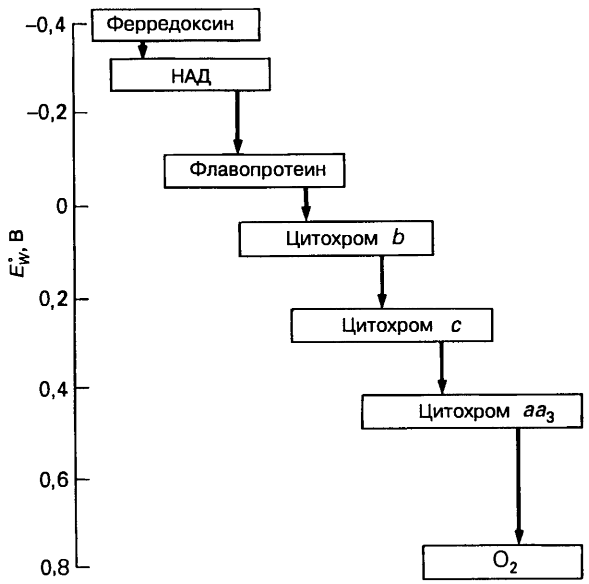
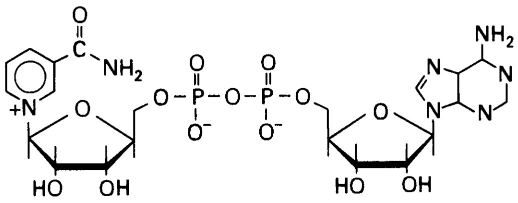


Рис. 19.12. Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых важных участников процесса переноса электронов в биологических системах при pH 7.

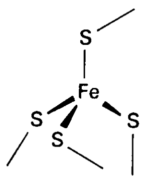
(10)) представляет собой широко распространенное вещество, участвующее в восстановительных процессах как донор ионов H^-. Наиболее сильные восстановители в этом ряду — ферредоксины, очень интересная группа белков, содержащих кластеры из атомов железы и серы.



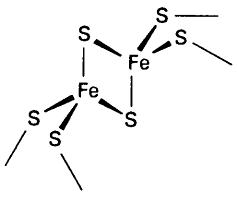
10 НАД

19.6. Железо-серные белки и негемовые ионы железа

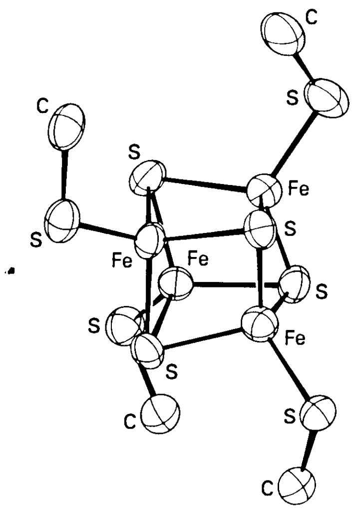
Молекула порфирина, с которой связан ион железа в гемоглобине и миоглобине, играет важную роль и в окислительно-восстановительных ферментах. Соответственно атомы железа, связанные с порфириновыми лигандами, встречаются во многих важных ферментах. Все остальные железосодержащие белки классифицируют как негемовые. Наиболее важны среди них ферменты, содержащие атом железа в тетраэдрическом окружении из атомов серы. До открытия их ключевой биологической роли такие железо-серные кластеры были почти неизвестны химикам-неорганикам. Ферменты, содержащие эти фрагмен-



11



12



13 $[Fe_4S_4(SCH_2Ph)_4]^{2-}$

ты, обладают окислительно-восстановительными потенциалами в интервале 0–0,5 В и принимают участие в восстановлении НАД до НАДН и N_2 до NH_3. Из кислых растворов эти ферменты вытесняют водород.

Активные центры таких ферментов могут содержать один или больше атомов железа. Примерами служат отдельный атом Fe в тетраэдрическом окружении RS^--групп цистеина (**11**), два тетраэдра FeS_4, объединенных по ребру из мостиковых ионов S^{2-} (**12**) (двухъядерный кластер ферредоксинов) и 4Fe,4S-ферредоксины, активный центр которых похож на модельную структуру (**13**).

Кластер Fe–S ферредоксинов всегда находится внутри полости, что позволяет контролировать количество субстрата. При восстановлении высокоспинового Fe(III) до высокоспинового Fe(II) длина связи Fe–S меняется незначительно. Вследствие этого барьер реакции переноса электрона, связанный с изменением геометрии молекулы, невелик. Ферменты этого типа обычно участвуют в процессах одноэлектронного переноса. Различные боковые группы определяют гидрофильность или липофильность всей молекулы в целом, в зависимости от чего молекула располагается в цитоплазме (внутри клетки) или на поверхности мембраны.

Синтез соединений, моделирующих Fe–S-кластеры, и исследование их структур — одна из активно развивающихся областей современной неорганической химии[1]. Например, было найдено, что реакция $FeCl_3$, $NaOCH_3$, NaHS и бензилмеркаптана в метаноле приводит к образованию $[Fe_4S_4(SCH_2Ph)_4]^{2-}$ (**13**). Магнитная восприимчивость, электронные спектры, окислительно-восстановительные свойства и мёссбауэровские спектры (^{57}Fe) у этого соединения и у природных ферредоксинов аналогичны. Исходя из формальных соображений, два атома железа должны иметь степень окисления +2 и два — +3,

[1] *Cai L., Holm R. H.*, J. Amer. Chem. Soc., **118**, 7177 (1994).

однако все спектроскопические методы, включая рентгеновскую ФЭС, указывают на эквивалентность четырех атомов железа. Следовательно, для описания электронной структуры этих комплексов больше подходит концепция делокализации заряда, а в реакциях переноса электрона участвуют орбитали, делокализованные по всему кластеру.

Железо-серные кластеры, например Fe_4S_4, образуют активные центры окислительно-восстановительных ферментов растений и животных. Получены их синтетические аналоги, структурные исследования которых указывают на делокализацию заряда.

Пример 19.3. ***Окислительно-восстановительные реакции с участием тиолатных лигандов.***

Одна из проблем, затрудняющих получение рассмотренных выше модельных соединений, связана с легкостью окисления тиолатных анионов (RS^-) в дисульфиды RS–SR. Простые комплексы со связями Cu^{2+}–SR и Fe^{3+}–SR, которые могли бы являться моделями цитохрома P-450 и ферредоксинов (и, кроме того, голубых белков меди), неустойчивы именно по этой причине. Напишите уравнения разложения комплексов $[Cu^{(II)}L_n(SR)]$ и $[Fe^{(III)}L_n(SR)]$.

Ответ. Если тиолатные лиганды окисляются в дисульфиды, Cu(II) или Fe(III) должны восстанавливаться в Cu(I) или Fe(II) соответственно. Уравнения реакций (без учета заряда комплексов) должны выглядеть следующим образом:

$$2[Cu^{(II)}L_n(SR)] \longrightarrow 2[Cu^{(I)}L_n] + RSSR$$

$$2[Fe^{(III)}L_n(SR)] \longrightarrow 2[Fe^{(II)}L_n] + RSSR$$

Вопрос 19.3. Первые попытки получить комплексы с простыми тиолатными лигандами, моделирующие 2Fe,2S-ферредоксины, приводили к получению $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$ вместо $[Fe_2S_2(SR)_4]^{2-}$. Определите степень окисления железа в каждом из комплексов и объясните, почему получить комплексы второго типа значительно труднее.

19.7. Цитохромы и их роль в цепи переноса электронов

Кислород — очень активный окислитель, и в этой активности кроется его опасность; поэтому активные центры реакций окисления кислородом находятся на безопасном расстоянии от мест протекания многих метаболических процессов. Это достигается благодаря участию в окислительно-восстановительных процессах ряда ферментов с последовательно понижающимися стандартными потенциалами, через которые происходит передача электронов к молекуле кислорода в клеточных митохондриях. Схема этого процесса представлена на рис. 19.13[1]. Наиболее важные участники этой цепи — цитохромы, группа гемсодержащих белков, в которых атом железа находится в окружении порфириноподобных лигандов.

Для двух этапов процесса, изображенного на рис. 19.13, энергии Гиббса очень велики. Это реакция между парой цитохромов (cyt *b* и cyt *c*) и реакция

[1] *Moore G. R., Pettigrew G. W.*, Cytochrome c: structural and physicochemical aspects. Springer, Berlin, 1990.

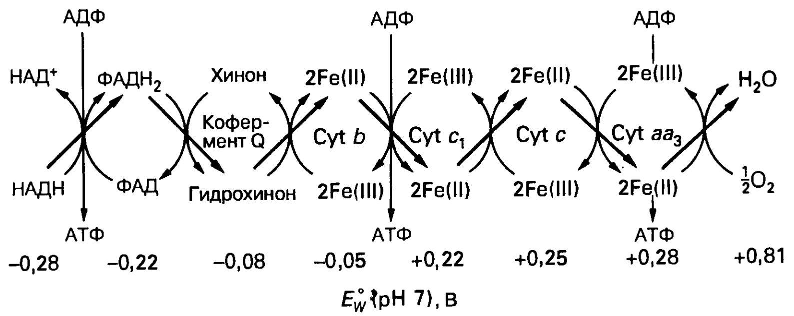


Рис. 19.13. Последовательность реакций в цепи переноса электронов в митохондриях клеток, использующих кислород.

цитохрома *a* с кислородом (cyt aa_3 и O_2). Выделяемая на этих этапах энергия запасается для использования в других местах клеток за счет сочетания этих реакций с реакциями образования АТФ из АДФ и HPO_4^{2-}. Вся цепочка может показаться слишком сложной, однако при этом реакция НАДН с O_2 разбивается на отдельные сравнительно безопасные этапы. Указанная последовательность позволяет синтезировать несколько молекул АТФ, а также локализовать отдельные стадии на разных сторонах мембраны, на которой расположены цитохромы.

Цитохромы, участвующие в цепи переноса электронов, представляют собой гемовые белки, которые поэтапно восстанавливают O_2.

а) Внешнесферный механизм переноса электрона

При функционировании цитохромов происходит обратимое окисление Fe(II) до Fe(III), т. е. одна молекула цитохрома переносит один электрон. Активный центр — атом железа, связанный с порфириновым лигандом, — находится в центре белка. С использованием компьютерного моделирования можно получить вероятную модель комплекса между двумя молекулами, обменивающимися электроном. Поскольку атомы железа при этом находятся на очень большом расстоянии, реакция переноса электрона не может быть внутрисферной, а представляет собой внешнесферный обмен на большом расстоянии[1].

В табл. 19.6 приведены константы скоростей реакций, стандартные потенциалы и расстояния максимального сближения между краем порфиринового цикла, содержащего железо, и активным центром, принимающим электрон. Весьма целесообразно сравнить эти параметры с параметрами реакций ферментов с простыми комплексами; эти данные также включены в таблицу. Особенно интересна зависимость скорости реакции от расстояния и энергии.

[1] Весьма существен вопрос, происходит ли миграция электрона вдоль каких-то особых направлений пептидной цепи или просто через пространство. Обсуждение его см. в работе [*Karpishin T. P., Grinstaff M. W., Jomar-Panicucci S., McLendon G., Gray H. B.*, Structure, **2**, 415 (1994)].

Таблица 19.6. Скорости некоторых реакций переноса электрона между окислительно-восстановительными ферментами[а]

Пара	$E°$, В	R, Å[б]	k, c^{-1}
Fe^{II}cytb_5/Fe^{III}cyt*c*	0,2	8	$1{,}5 \cdot 10^3$
Znapocyt*c**/$Fe^{II}b_5$	0,8	8	$3 \cdot 10^5$
H_2porf*c**/$Fe^{III}b_5$	0,4	8	$1 \cdot 10^4$
Zncytb_5/Fe^{III}cyt*c*	1,1	8	$1 \cdot 10^3$
RuHis33/cyt*c*	0,15	11	40
RuHis/азурин	0,2	10	2,5
RuHis/Mb	0,05	13	0,02
Fe^{II}ccp/Fe^{III}cyt*c*	0,4	16	0,025
Fe^{III}ccp/porfcyt*c*	1,0	16	180

[а] Большинство из сокращений означают конкретные ферменты. Эти сокращения широко распространены в биохимической литературе, однако здесь их расшифровка была бы излишней. Основная цель этой таблицы — показать, что разные ферменты характеризуются различными величинами $E°$. Обозначение RuHis — сокращенное обозначение комплекса $[(H_3N)_5Ru]$, присоединенного к различным остаткам гистидина молекул фермента. Расстояние от $[(H_3N)_5Ru]$ до активного центра можно менять, присоединяя этот фрагмент к различным гистидиновым остаткам. Символом * обозначены фотовозбужденные состояния.

[б] Расстояние между донором электронов и акцептором — атомом металла.

Окисление и восстановление железа в цитохромах происходит по реакции внешнесферного переноса электрона.

б) Зависимость от расстояния и туннелирование

Зависимость константы скорости от расстояния обычно рассматривают с точки зрения квантовомеханического туннелирования, т. е. проникновения электрона через потенциальный барьер, хотя энергия электрона недостаточна для его преодоления. Простые модели туннелирования предсказывают, что вероятность обнаружения частицы за барьером экспоненциально понижается с увеличением ширины барьера. Данные табл. 19.6 показывают, что зависимость константы скорости от расстояния можно описать этой моделью, но лишь в пределах родственных по структуре групп соединений.

Скорости реакций переноса электронов между окислительно-восстановительными центрами уменьшаются с расстоянием приблизительно по экспоненциальному закону.

в) Зависимость от энергии и теория Маркуса

Зависимость скорости реакции от энергии удобно рассматривать с точки зрения теории Маркуса (разд. 14.13). На этом примере удобно также проверить, насколько хорошо теория, развитая для малых комплексов, может работать для больших биомолекул.

В разд. 14.13 было показано, что, согласно теории Маркуса, константа скорости реакции внешнесферного одноэлектронного переноса k_r может быть определена из соотношения $k_r^2 = k_1 k_2 K f$, где $f \approx 1$. Можно написать

$$\ln k_r^2 = \ln(k_1 k_2) - \frac{\Delta_r G^\circ}{2RT} \quad (4)$$

Произведение констант самообмена $k_1 k_2$ соответствует внутреннему барьеру переноса электрона для двух комплексов. Константа равновесия K — мера энергии Гиббса суммарной реакции. К сожалению, внутренний барьер для белковых молекул оценить нелегко, поскольку невозможно изучить реакцию самообмена между различными окислительными состояниями фермента.

Наилучшим подходом в данном случае будет рассмотрение внешнесферной реакции между белком и малым комплексом. В таком случае энергия Гиббса реакции и скорость реакции самообмена для малой молекулы известны. Трудность остается в определении константы реакции самообмена окислительно-восстановительной пары белка. Если предположить, что теория Маркуса адекватно описывает эту реакцию белка с малым комплексом, константу скорости реакции самообмена белка можно рассчитать, зная k_1 и k_r. Рассчитанную величину k_2 можно потом использовать для исследования других реакций белка. В общем случае этот подход оказывается весьма удачным, что указывает на применимость теории Маркуса к подобным объектам.

Зависимость k_r от энергии Гиббса суммарной реакции (или, что эквивалентно, от стандартного потенциала белка, поскольку $\Delta_r G^\circ = -\nu F E^\circ$, в данном случае $\nu = 1$) также вполне соответствует предсказаниям теории Маркуса для белков со сходными структурами. Однако сама структура белка также существенна для определения k_r, и белки с разными типами структур характеризуются константами скоростей, отличающимися на несколько порядков. Например, первые три пары в табл. 19.6 образуют ряд, для которого зависимость константы скорости от E° вполне описывается теорией Маркуса. Две последние пары также образуют подобный ряд. Роль структуры фермента в определении внутреннего барьера проявляется четко при сравнении первых трех пар с четвертой. Величина потенциала для четверной пары заметно больше, чем для первых трех, однако константа скорости намного меньше[1]. Общий вывод состоит в том, что цитохромы и некоторые другие окислительно-восстановительные ферменты представляют собой типичные внешнесферные одноэлектронные реагенты.

Для окислительно-восстановительных центров со сходной структурой скорости реакций уменьшаются с уменьшением стандартной энергии Гиббса реакции.

[1] Факторы, сильно влияющие на процессы переноса электрона на больших расстояниях, рассмотрены в работе [*Nocek J. M., Zhou J. S., de Forest S., Priyadarshy S., Beratan D. N., Onuchic J. N., Hoffman B. M.*, Chem. Rev., **96**, 2549 (1996)]. Два блестящих обзора, касающихся переноса электронов в ферментативных системах [*McLendon G.*, Acc. Chem. Res., **21**, 160 (1988); *Bowler B. E., Raphael A. L., Gray H. B.*, Prog. Inorg. Chem., **38**, 259 (1990)].

Пример 19.4. ***Проверка теории Маркуса.***

Проверьте утверждение, что первые три пары в табл. 19.6 показывают зависимость константы скорости от энергии Гиббса, предсказываемую теорией Маркуса.

Ответ. Чтобы проверить это утверждение, построим график зависимости логарифма константы скорости от энергии Гиббса суммарной реакции переноса электрона. Поскольку E° пропорционален ΔG°, можно использовать стандартные потенциалы. Логарифмы первых трех констант скоростей равны 7,31, 12,61 и 9,21. Соответствующие потенциалы равны 0,2, 0,8 и 0,4 В. Как видно из рис. 19.14, зависимость $\lg k_r$ от E° приблизительно линейная.

Вопрос 19.4. Сравните первую строчку в табл. 19.6 с шестой, третью — с восьмой, а четвертую — с девятой. Величины E° приблизительно одинаковы, а константы скоростей различаются заметно. Сравните различие в расстояниях с различием в $\lg k_r$. Подтверждают ли эти результаты экспоненциальную зависимость внутреннего барьера переноса электрона от расстояния или необходимо рассмотреть и другие факторы?

19.8. Ферменты ряда цитохрома Р-450

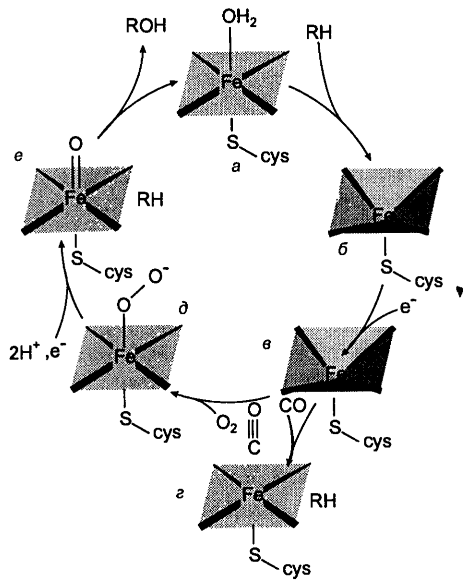
Название «цитохром Р-450» обозначает группу ферментов с железопорфириновым активным центром, которые катализируют внедрение атома кислорода в углеводородный субстрат[1]. Обозначение это происходит от положения спектральной линии поглощения порфирина в области от голубой до ближнего ультрафиолета (так называемая «полоса Соре»); она смещается в красную область (450 нм) при образовании карбонильных комплексов этих ферментов. Наиболее важная реакция, катализируемая этими ферментами, в общем виде записывается следующим образом:

$$\mathrm{R{-}H} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{R{-}O{-}H}$$

Внедрение атома кислорода в связь R—H (окислительно-восстановительная реакция, для которой наиболее вероятен механизм переноса атома) — это защитная реакция организма от внедрения гидрофобных токсических агентов, например лекарств, стероидных соединений или пестицидов. Гидроксилирование RH до ROH делает такие соединения более растворимыми в воде и способствует их вымыванию из организма.

Предполагаемый механизм действия цитохрома Р-450 представлен циклом 19.2. Цепочка последовательных превращений начинается со стадии (*а*), когда фермент присутствует в виде исходного комплекса Fe(III). На стадии (*б*) происходит присоединение углеводородного субстрата RH и перенос одного электрона с образованием (*в*). Получившийся комплекс Fe(II) присоединяет молекулу кислорода с образованием (*д*). (На этом этапе возможна побочная реакция с CO, приводящая к соединению (*г*), которое легко обнаружить, оно ответственно за появление характерной полосы поглощения при 450 нм, упоминавшейся выше.) Основной является реакция восстановления порфиринового цикла

[1] *Moore G. R., Pettigrew G. W.*, Cytochrome c: structural and physicochemical aspects. Springer, Berlin, 1990; *Ostovic D., Bruce T. C.*, «Mechanism of alkene epoxidation by iron, chromium, and manganese higher valent oxo-metalloporphyrins». Acc. Chem. Res., **25**, 314 (1992).



Цикл 19.2.

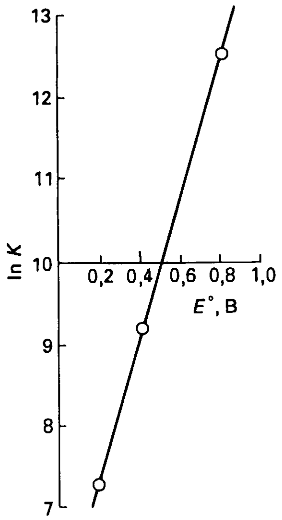


Рис. 19.14. Графическое представление данных из примера 19.4.

(*д*) вторым электроном, при которой образуется радикал-анион. Присоединение $2H^+$ приводит к образованию оксокомплекса Fe(IV) (*е*), который атакует субстрат RH и отдает атом кислорода. Отщепление ROH и присоединение молекулы воды на освободившееся координационное место приводит к исходному состоянию (*а*). Ключевая стадия цикла — образование оксокомплекса (*е*), содержащего Fe(IV).

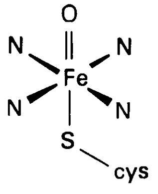
а) Структура активного центра

Цепь аминокислот белковой части оборачивается вокруг гема и его атома железа, экранируя их от раствора и образуя полость с малой доступностью. Поэтому углеводородный субстрат располагается на некотором расстоянии (атакуемая связь C—H не ближе 5 Å от атома железа). В *транс*-положении к месту связывания кислорода находится тиолатный лиганд остатка цистеина (**14**). При координации молекулы O_2 ее внешний атом находится практически в растворе, но связанный субстрат располагается в гидрофобной полости фермента.

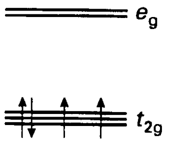
Ион железа активного центра P-450 экранирован от раствора белковой частью молекулы, а молекула кислорода частично располагается в растворе.

б) Механизм окисления

Точный механизм окисления P-450 все еще является объектом интенсивных исследований. Предложены два альтернативных механизма: образование кислородных радикалов, атакующих связь C—H, или перенос атома O на связь C—H. В неорганической химии неизвестны реакции окисления органических соединений агентами, содержащими связь $Fe^{IV}=O$, и установление



14



15

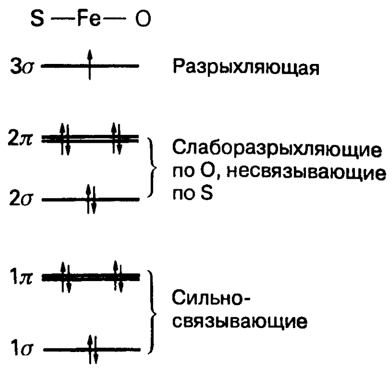


Рис. 19.15. Схема молекулярных орбиталей линейного фрагмента S—Fe—O цитохрома P-450.

точного механизма действия P-450, несомненно, добавит немало важного к знаниям химиков-неоргаников о механизмах окислительных процессов[1]. Предположение о радикальном механизме сталкивается с некоторыми трудностями. Например, процессы с участием радикалов обычно неселективны и нестереоспецифичны, в то время как процессы, катализируемые P-450, весьма селективны, а оптическая активность хиральных субстратов при этом сохраняется.

Предположение об атаке положительно заряженного кислородсодержащего агента на связь C—H иллюстрирует одно из принципиально новых объяснений, как могут действовать ферменты-окислители. В его пользу свидетельствуют сохранение стереохимической конфигурации субстрата и снижение активности фермента при окислении стерически затрудненных субстратов, в которых атакуемая связь C—H экранирована. Перенос фактически нейтрального атома кислорода приводит к восстановлению Fe(IV) до Fe(III) и окислению органического субстрата.

Роль атома серы в этом процессе можно объяснить, рассмотрев упрощенную диаграмму молекулярных орбиталей и конкретно фрагмент S—Fe—O. Если ограничиться $3p_z$-орбиталью серы, $3d_{z^2}$-, $3d_{zx}$- и $3d_{yz}$-орбиталями железа и $2p$-орбиталями кислорода, получится схема, изображенная на рис. 19.15. Из 13 электронов комплекса 12 располагаются на связывающих и слаборазрыхляющих орбиталях, в то время как один неспаренный электрон — на сильноразрыхляющей 3σ-орбитали. Высокая формальная степень окисления железа в комплексе стабилизируется заметным переносом заряда с легкополяризуемого атома серы на 2σ- и 2π-орбитали фрагмента. Особая роль атома серы в *транс*-положении соответственно состоит в регулировании заряда на атоме железа, чтобы был возможен перенос атома кислорода.

Координированный атом серы активного центра P-450 регулирует заряд атома железа и облегчает передачу атома кислорода.

[1] Oxygen complexes and oxygen activation by transition metals, ed. A. E. Martell, D. T. Sawyer. Plenum, New York, 1988.

Пример 19.5. ***Определение электронной конфигурации активного центра металлофермента.***

Активный центр Р-450, содержащий связь $Fe^{IV}=O$, обычно описывают как комплекс Fe(IV) с молекулой порфирина, которая также окислена (потерян один электрон). Данные мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe свидетельствуют в пользу такой интерпретации[1]. Данные магнитных измерений свидетельствуют о наличии трех неспаренных электронов. На каких орбиталях они располагаются?

Ответ. Степень окисления 4 для атома железа соответствует конфигурации d^4. Если предположить, что комплекс приблизительно октаэдрический с лигандами сильного поля, то его конфигурация должна быть t_{2g}^4 с двумя неспаренными электронами (**15**). Ион металла находится при этом в триплетном состоянии ($S = 1$). При окислении порфиринового цикла удаляется один электрон с π-ВЗМО, и на ней остается три неспаренных электрона. Эту конфигурацию можно рассматривать как дублетное состояние окисленной формы свободного лиганда.

Вопрос 19.5. В основном состоянии Р-450 — пятикоординационный комплекс Fe(III), в котором четыре места занимают атомы азота порфиринового кольца, а пятое — атом серы цистеина, при этом общая симметрия соответствует C_{4v}. Как распределяются в этом комплексе d-электроны иона железа?

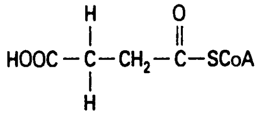
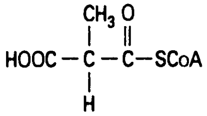
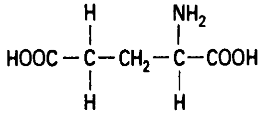
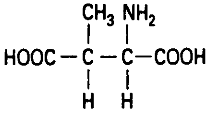
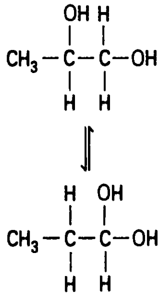
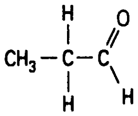
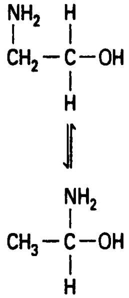
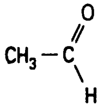
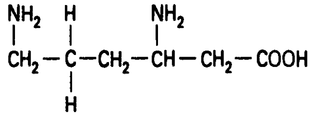
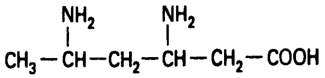
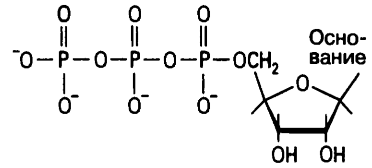
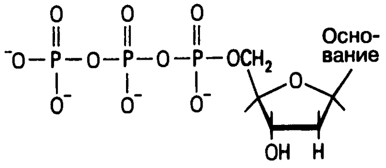
19.9. Кофермент B_{12}

Кобальт — тридцатый по распространенности элемент земной коры — встречается значительно чаще лития и брома, которые участвуют во многих биологических процессах. Однако биологическая роль кобальта сводится к единственному соединению — коферменту B_{12}, в котором атом металла связан с пятью атомами азота и углеродным атомом аденозина (**16**). Наличие связи кобальт — углерод позволяет классифицировать эту молекулу как первый пример биологического металлорганического соединения. В структуре родственного соединения — витамина B_{12} — атом кобальта вместо аденозина связан с циано-лигандом, известны и другие подобные комплексы. Все соединения этого типа носят общее название **кобаламины**. Витамин B_{12} впервые был выделен в 1929 г. из экстракта печени. Впоследствии было обнаружено, что отсутствие кофермента или витамина B_{12} приводит к развитию злокачественной анемии у людей. Наличие связи Co—CN подтверждают данные рентгеноструктурных исследований витамина. Определение столь сложной кристаллической структуры во времена, когда автоматические рентгеновские дифрактометры и высокоскоростные ЭВМ еще не существовали, было выдающимся событием, за эту работу Д. Ходжкин в 1964 г. была удостоена Нобелевской премии[2]. Химия кофермента B_{12} также очень разнообразна и интересна, частично она рассмотрена ниже.

[1] В мёссбауэровской спектроскопии определяется резонансное поглощение γ-лучей ядром, жестко фиксированным в кристаллической структуре, так что эффектами отдачи при поглощении и испускании γ-лучей можно пренебречь. Химическое окружение ядра влияет на частоту поглощения, т. е. с помощью спектра можно установить распределение электронной плотности вокруг ядра. Наиболее часто проводят спектроскопию на ядрах Fe, Sn и I. Этот метод можно использовать для определения степени окисления железа.

[2] *Hodgkin D. C., Kamper J., Mackay M., Pickworth J., Trueblood K. N., White J. G.*, Nature, **178**, 64 (1956).

Таблица 19.7. Реакции, катализируемые ферментами, родственными коферменту B_{12}

Субстрат	*Фермент*	*Продукт*
	Метилмалонил-КоА-мутаза	
	Глутаматмутаза	
	Диолдегитратаза (отщепление H_2O)	
	Этаноламин-аммиак-лиаза ($-NH_3$)	
	*L*-β-Лизинмутаза	
	Рибонуклеотидредуктаза	

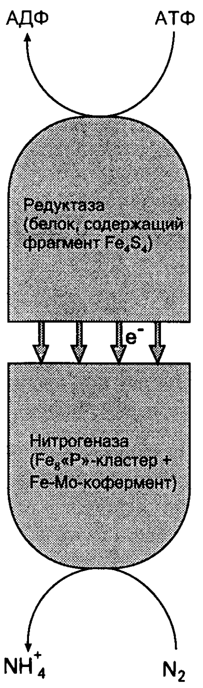
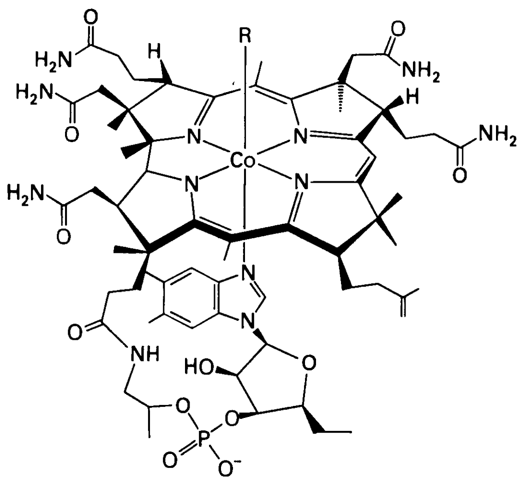


Рис. 19.16. Связь между дефосфорилированием АТФ до АДФ и восстановлением молекулы азота до NH_4^+.



16 Кофермент B_{12} (R = аденозил)

В табл. 19.7 приведены некоторые реакции, в которых принимает участие это удивительное вещество. Несмотря на то, что реакции происходят в водной среде, специфическое лигандное окружение стабилизирует кобальт в трех валентных состояниях. Форма, содержащая Co(III), — электрофил и окислитель, она легко восстанавливается до Co(II). Дальнейшее восстановление приводит к Co(I) — весьма нетипичной для кобальта степени окисления в водном растворе. Co(I) — сильный нуклеофил и легко подвергается метилированию. Хотя получающийся при этом метилкобаламин выполняет важную роль переносчика метильных групп, например при синтезе метионина, он вступает в побочные реакции, приводящие к образованию сильнейших ядов, например $Hg(CH_3)_2$ или $Pb(CH_3)_4$. Лигандное окружение иона кобальта, благодаря которому становятся возможными столь необычные реакции, включает порфириноподобный корриновый цикл, чьи четыре донорных атома азота располагаются в экваториальной плоскости комплекса. Пятая позиция также занята донорным атомом азота сопряженного лиганда, а шестая — углеродным лигандом (например, (**16**)). Таким образом, кофермент B_{12} представляет собой редкий пример металлорганического соединения в биологии. Эта связь весьма непрочная и легко расщепляется гомолитически, образуя радикал с неспаренным электроном на атоме углерода, который может отщеплять атом водорода от других связей

C–H. Радикальное отщепление водорода от кофермента B_{12} наблюдается в процессах перестройки связей C–C и C–H в молекулах субстратов.

> Кофермент B_{12} обладает высокой активностью во многих процессах; атом кобальта в нем может быть восстановлен до Co(I), который служит как переносчик метильных групп.

19.10. Фиксация азота

В разд. 11.2 уже обсуждалось, насколько жесткие условия (высокие давление и температура, наличие катализатора) необходимы для реакции азота и водорода с образованием аммиака. Поскольку в природе такие условия невозможны, в ней реализуется совсем другой, весьма тонкий механизм синтеза аммиака. Восстанавливающим агентом служит АТФ, и полуреакцию восстановления можно записать следующим образом:

$$N_2 + 16MgАТФ + 8e^- + 8H^+ \longrightarrow 2NH_3 + 16MgАДФ + 16P_н + H_2$$

где $P_н$ — обобщенное обозначение неорганических фосфатов. Этот процесс менее эффективен по сравнению с промышленным процессом Габера, поскольку биологические системы затрачивают много энергии на получение водорода и в то же время на защиту своих составных частей от атмосферного кислорода. Тем не менее, принципиально важно, что этот процесс происходит уже при нормальных давлении и температуре в организмах рода *Rhizobium* — так называемых клубеньковых бактериях, содержащихся в корневых наростах (клубеньках) бобовых растений, а также в организмах некоторых бактерий и сине-зеленых водорослей. Под воздействием фермента нитрогеназы эта реакция проходит в почти анаэробных условиях. Проблема, которую удалось решить, состоит, очевидно, в преодолении высокой химической инертности молекулы азота.

Детали механизма фиксации азота пока неясны, однако установлено, что в нем участвуют белки, содержащие железо-серные и молибден-железо-серные кластеры (рис. 19.16)[1].

Металлсодержащие кофакторы, принимающие участие в этом процессе, были выделены, и химиками-бионеорганиками предложено уже немало моделей активного центра нитрогеназы. Большим прорывом в этой области стала успешная кристаллизация и определение кристаллической структуры $MoFe_7S_8$-кофактора и действующего с ним вместе «P»-кластера, содержащего два 4Fe,4S-куба, объединенных мостиковыми атомами серы (**17**)[2]. Как уже было сказано в разд. 19.6, этот тип кластеров часто встречается в системах переноса электрона, при этом геометрия кластера в таких реакциях практически не меняется.

Рентгеноструктурные исследования Mo–Fe–S-кластера, на котором, по-видимому, происходит восстановление N_2, показали, что он содержит полость,

[1] *Orme-Johnson W. H.* In: Molybdenum enzymes, cofactors, and model systems, ed. Stiefel E. I., Coucouvanis D., Newton W. E., Advances in Chemistry Symposium Series no. 535, American Chemical Society, Washington, DC, 1993, p. 257.

[2] *Chan M. K., Kim J., Rees D. C.*, Science, **260**, 792 (1993).

куда может входить молекула азота, затем подвергающаяся восстановлению и протонированию. Детали этого процесса практически не выяснены, не ясно даже, действительно ли молекула N_2 связывается подобным образом, однако по мере накопления структурных данных модель этого механизма постоянно уточняется.

Комплексы с молекулярным азотом в неорганической химии встречаются весьма часто (см. разд. 11.2), однако по структуре они сильно отличаются от биологических комплексов. Тем не менее в сильнокислых средах молекула азота некоторых комплексов способна к протонированию и восстановлению до ионов аммония[1]:

$$[Mo(PR_3)(N_2)_2] + 8H^+ \longrightarrow 2NH_4^+ + N_2 + Mo(VI) + \ldots$$

Предположение, что связывание с несколькими металлическими центрами может облегчить восстановление молекулы N_2, находит поддержку в химии металлорганических соединений: показано, что кластеры металлов облегчают индуцируемое протонами восстановление изоэлектронной молекулы CO[2].

Активный центр нитрогеназы — молибден-железо-серный кластер — восстанавливает N_2 до NH_4^+.

19.11. Фотосинтез

Одна из наиболее замечательных окислительно-восстановительных реакций — это термодинамически исключительно невыгодный процесс превращения воды и CO_2 в углеводы и кислород за счет использования солнечной энергии. Этот процесс лежит в основе всей жизни, поскольку при этом производятся углеводы, идущие в пищу, и кислород, необходимый для дыхания[3]. Формально синтез углеводородов включает восстановление CO_2 и окисление H_2O до O_2. Существуют два фотохимических реакционных центра — фотосистема I и фотосистема II (ФСI и ФСII). Первую используют анаэробные бактерии, вторую — зеленые растения и водоросли. В данном разделе рассматривается именно вторая схема реакций, которые протекают в органеллах клеток зеленых листьев, называемых хлоропластами[4].

а) Функции фотосистемы II

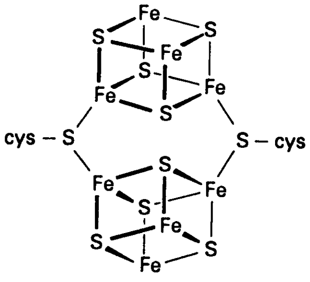
Энергия, необходимая для проведения процесса фотосинтеза, поглощается из солнечных лучей комплексом магния с макроциклическим дигидропорфириновым лигандом — хлорофиллом a_1 (**18**). После фотовозбуждения ФСII восстанавливает железо-серный комплекс, который передает электроны исключи-

[1] *Hall D. A., Leigh G. J.*, J. Chem. Soc. Dalton, 3539 (1996).

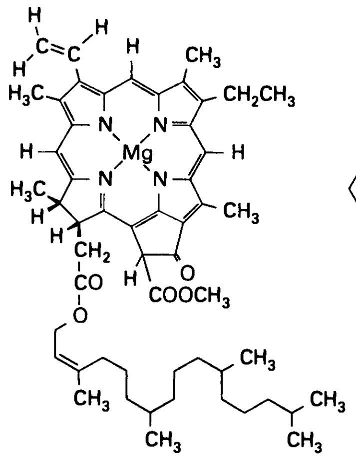
[2] *Drezdzon M. A., Whitmire K. H., Battacharryya A. A., Hsu W. L., Nagel C. C., Shore S. G., Shriver D. F.*, J. Amer. Chem. Soc., **104**, 6247 (1982).

[3] Здесь не рассматривается фотосинтез у анаэробных бактерий, при котором вместо кислорода образуется сероводород.

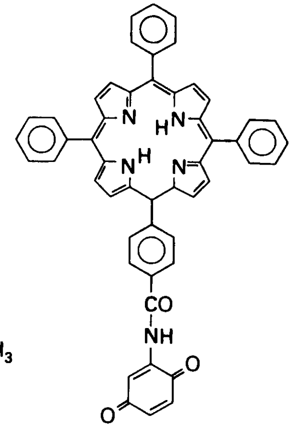
[4] Обзоры, посвященные фотосистеме II [*Babcock G. T.*, Acc. Chim. Res., **31**, 18 (1998); *Brudvig G. W., Thorp H. H., Crabtree R. W.*, Acc. Chim. Res., **24**, 311 (1991)].



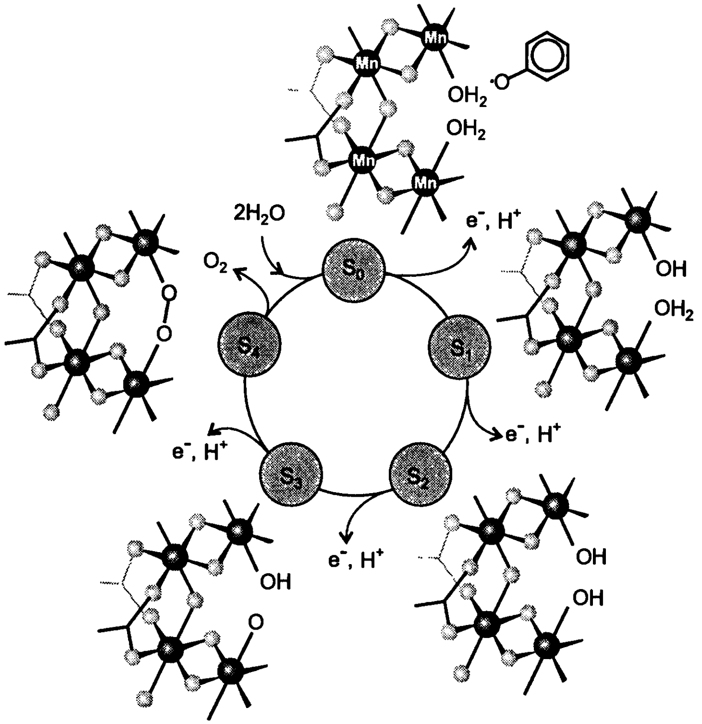
17



18 Хлорофилл a_1



19



Цикл 19.3.

тельно на молекулу CO_2. Окисленная форма ФСII, образующаяся после передачи электрона, не способна окислить воду до O_2. Ее восстановление используется для синтеза двух молекул АТФ из АДФ через ряд промежуточных частиц, включающих железосодержащие окислительно-восстановительные пары и хинон, называемый пластохиноном.

Хлорофилл a_1 запасает энергию света, которую фотосистема II использует для получения кислорода.

б) Предполагаемые структура и механизм действия активного центра

Энергия, запасенная хлорофиллом, передается ФСII, которая содержит кластер из 4 атомов марганца, связанных кислородными мостиками. В цикле 19.3 эти кластеры обозначаются S_0 — S_4[1]. Индексы означают степень окисленности каждого кластера. Поскольку кристаллы вырастить не удалось, точные данные о структуре отсутствуют, но данные рентгеновской спектроскопии указывают на С-образную форму активного центра из четырех атомов Mn, связанных оксо-мостиками. Гипотеза последовательного образования четырех окисленных форм основана на экспериментальном наблюдении, что при импульсном фотовозбуждении системы кислород выделяется лишь после каждого четвертого импульса. Как показано на иллюстрации, предполагается, что терминальные оксо-лиганды, расположенные в «открытой» части кластера, принимают участие в образовании новой связи O—O и последующем выделении молекулы O_2. После отделения этой молекулы получается исходная восстановленная форма, которая, гидратируясь, возвращается в каталитический цикл.

Фотосистема II использует энергию, запасенную хлорофиллом, для ступенчатого окисления марганцевого кластера, содержащего кислородные мостики, в результате чего выделяется молекула кислорода.

в) Хлорофилл

Хромофор фотосистемы — хлорофилл a_1 — обладает спектром поглощения, приведенным на рис. 19.17. Интенсивная полоса в красной части (так называемая Q-полоса) и полоса в голубой области (полоса Соре) относятся к характеристическим полосам порфириновой части и возникают вследствие возбуждения электронов с π-ВЗМО на π^*-НСМО. Прозрачная область между этими полосами определяет зеленый цвет хлорофилла и растений. В листьях присутствуют и другие пигменты (их называют «антенна»), которые поглощают свет в области, прозрачной у хлорофилла, и также передают его энергию в фотосистему.

За счет поглощения энергии молекула хлорофилла из основного синглетного состояния переходит в возбужденное синглетное состояние ^1Q (этому переходу и соответствует полоса Q). Изолированные молекулы в растворе за счет интеркомбинационной конверсии быстро переходят в более низкое по энергии триплетное состояние (^3Q), которое и вступает в реакции переноса электронов

[1] *Hoganson C. W., Babcock T. T.*, Science, **227**, 1953 (1997).

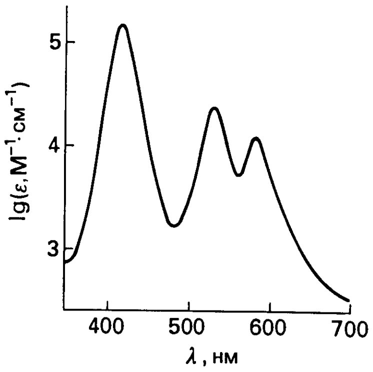


Рис. 19.17. Спектр поглощения хлорофилла a_1 в видимом диапазоне.

в растворе. Напротив, в процессе фотосинтеза реакционный центр фотосистемы обходится без интеркомбинационной конверсии и направляет электроны непосредственно от формы ^1Q к акцепторам, молекулы которых в хлоропласте расположены рядом с хлорофиллом. Таким образом, и в этом случае пространственная конфигурация играет ключевую роль в биохимии. Упрощенную модель этой системы представляет содержащая фрагменты порфирина и хинона молекула (**19**), которая обладает флуоресцентными свойствами. Оценено, что у возбужденного состояния скорость переноса заряда с одной части молекулы на другую (с порфирина на хинон) в 10^4 раз больше скорости перехода из синглетного в триплетное состояние.

Молекула хлорофилла поглощает свет, при этом энергия переносится к реакционному центру.

г) Строение активного центра

Пространственная организация молекулы делает возможным быстрый (в пределах 10 пс) перенос энергии от возбужденного синглетного состояния. Оно расположено выше по энергии, чем триплетное состояние, поэтому эффективность использования энергии повышается: интеркомбинационная конверсия в триплетное состояние приводит к потере энергии в форме теплоты. На этом этапе правильная пространственная организация предотвращает еще один побочный процесс. Продукты, в которых запасена энергия, в результате обратных реакций могут превратиться в исходные реагенты с потерей энергии, однако система организована так, что электроны передаются по транспортной цепи быстрее, чем могли бы протекать обратные реакции.

Реакционный центр бактериального хлорофилла удалось закристаллизовать и определить его структуру методом рентгеноструктурного анализа[1]. «Особая пара» молекул хлорофилла, роль которой — быстрая передача электронов в начале процесса — была давно установлена, находится в центре, поглощающем свет. Вокруг располагается двойная цепь молекул-акцепторов. Ка-

[1] *Deisenhofer J., Norris J. R.*, The photosynthetic reaction center, Vols. 1, 2. Academic Press, San Diego, 1993.

залось бы, они дублируют друг друга, однако на деле лишь одна из них находится в активном состоянии, вторая же не принимает участия (возможно, являясь запасной).

Реакционный центр содержит «особую пару» молекул хлорофилла, которые быстро передают энергию акцепторам.

МЕТАЛЛЫ В МЕДИЦИНЕ

Поскольку в биохимических системах содержатся ионы самых различных металлов, не удивительно, что соединения этих металлов нередко включают в нормы рационов как минеральные источники для поддержания нужных концентраций в организме. Это, в частности, относится к кальцию, железу, цинку и меди. Использование неорганических соединений в медицине имеет многовековую историю[1)].

Наблюдение, что квадратный комплекс платины *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ подавляет деление бактериальных клеток, дало толчок к разработке серии новых противоопухолевых препаратов. Это наблюдение привело к предположению, что комплексы платины могут подавить и процесс быстрого деления опухолевых клеток[2)]. Комплекс платины (препарат цисплатин) атакует ДНК быстрорастущей опухоли. Наиболее активен этот препарат при лечении рака яичек. До введения цисплатина в медицинскую практику выживаемость при этом виде рака составляла не более 5%, в то время как теперь она составляет около 80%. Этот значительный успех стимулировал обширные исследования различных комплексов платины(II) и платины(IV) с целью расширить область применения платины в химиотерапии.

Среди других неорганических лекарственных препаратов можно упомянуть соединения висмута, используемые при лечении пептических язв и гастритов, и соединения золота, используемые для лечения артритов. Нитрат галлия $Ga(NO_3)_3$ оказался эффективным при повышенном содержании кальция в крови за счет вымывания его из костей.

Соединения металлов, используемые в медицине, включают квадратные комплексы Pt(II), обладающие противоопухолевой активностью, соединения золота, используемые для лечения артритов, и нитрат галлия, останавливающий потерю кальция.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Fenton D. E., Biocoordination chemistry. Oxford University Press, 1995. Краткое введение в предмет.

Cowan J. A., Inorganic biochemistry. Wiley–VCH, New York, 1997. Обсуждаются основные проблемы бионеорганической химии.

[1)] *Abrams M. J., Murrer B. A.*, «Metal compounds in therapy and diagnosis». Science, **261**, 725 (1993).

[2)] *Gust R., Krauser R., Schmid B., Schonenberger H.*, Inorg. Chim. Acta, **250**, 203 (1996).

Lippard S. J., Berg J. M., Principles of bioinorganic chemistry. University Science Books, Mill Valley, 1994. Прекрасно иллюстрированная книга, на которую стоит обратить внимание.

Bioinorganic chemistry, ed. I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine. University Science Books, Mill Valley, 1994. Рассмотрены основные направления бионеорганической химии.

Fraústo da Silva J. J. R., Williams R. J. P., The biological chemistry of the elements: the inorganic chemistry of life. Oxford University Press, 1991. Особое внимание обращается на взаимосвязь свойств элементов и их биохимической роли.

Williams R. J. P., Fraústo da Silva J. J. R., The natural selection of the chemical elements. Oxford University Press, 1996. Книга открывается введением в принципы неорганической и физической химии. Основная часть посвящена отбору элементов по живым и неживым системам. В результате получается интегральный анализ разделов, обычно изучаемых независимо друг от друга.

«Bioinorganic enzymology», Chem. Rev., **7** (1996). Этот том содержит подробные обзоры по самым современным проблемам бионеорганической химии.

Lectures in bioinorganic chemistry, ed. M. Nicolini, L. Sindellarei. Cortina Press, Verona and Raven Press, New York, 1997. Рассмотрены неорганические медицинские препараты, функции металлсодержащих ферментов и неорганических веществ, используемых в ЯМР томографии как диагностическом методе.

Sadler P. J., «Inorganic chemistry and drug design». Adv. Inorg. Chem., **36**, 1 (1991).

Science, **261**, August 1993. Серия из четырех статей, посвященных металлоферментам, роли ионов металлов в рибозимах, металлсодержащим регуляторным белкам и диагностическим средствам.

Яцимирский К. Б. Введение в бионеорганическую химию. — Киев: Наукова думка, 1976.

Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.

Добрынина Н. А. «Биологическая роль некоторых химических элементов». **Химия в** школе, № 2, 6 (1991).

УПРАЖНЕНИЯ

19.1 Рассмотрите следующие элементы: O, N, K, Ca. Определите, где они концентрируются в животных организмах и какова их основная биологическая роль.

19.2 Сравните характеристики лигандов, предназначенных для связывания Ca^{2+} с белками, и лигандов, связывающих Fe^{2+} с переносчиком кислорода — гемоглобином. Чем объясняются их различия?

19.3 При обсуждении координирования молекулы кислорода рассматривались различные предельные формы: O_2, O_2^- и O_2^{2-}. Рассмотрите диаграмму молекулярных орбиталей для O_2 (из гл. 3). Какое значение имеют длины связи и суммарный спин для выбора каждой из этих форм как модели лиганда O_2?

19.4 а) В какую сторону смещено равновесие следующей реакции?

$$Hb + Hb(O_2)_4 \rightleftharpoons 2Hb(O_2)_2$$

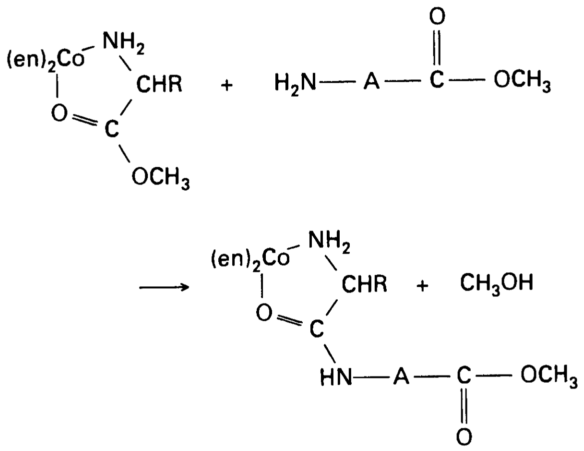
Для объяснения воспользуйтесь рис. 19.8. б) В какую сторону смещено равновесие реакции

$$Hb(O_2)_4 + 4Mb \rightleftharpoons Hb + 4Mb(O_2)$$

Зависит ли положение равновесия от парциального давления кислорода?

19.5 Молекула кислорода является σ-донором и π-акцептором. Молекула CO — лиганд того же типа. Можно ли на основе этих фактов предложить механизм отравления монооксидом углерода?

19.6 Использование комплексов Co(III) для синтеза пептидов может быть проиллюстрировано следующей схемой:



Здесь А — полипептид произвольной длины. Что является нуклеофилом в этой реакции и какой центр подвергается нуклеофильной атаке?

19.7 Радиус иона Fe^{2+} в высокоспиновом состоянии больше радиуса полости в центре порфиринового кольца, в то время как в низкоспиновом состоянии Fe^{2+} несколько меньше этой полости. а) Напишите электронную конфигурацию для обоих спиновых состояний в октаэдрическом окружении. Почему радиус высокоспинового иона больше? б) Приведите примеры лигандов, которые могли бы привести к образованию шестикоординационных высоко- и низкоспиновых комплексов [Fe(porph)L_2].

19.8 Почему в металлоферментах ионы *d*-металлов типа Mn, Fe, Co, Cu предпочтительнее, чем ионы Zn, Ga или Ca?

19.9 Учитывая специфику связывания субстрата с ферментом, объясните, почему измерения констант скоростей самообмена окислительно-восстановительных ферментов сопряжено с значительными трудностями.

19.10 Какими двумя способами белковая часть фермента способствует специфичности процесса внешнесферного переноса электрона (от одного типа окислителя к одному типу восстановителя)?

19.11 Приведите по одному примеру важного биологического процесса, в которых участвуют элементы Fe, Mn, Mo, Cu и Zn.

19.12 Почему простые железо-порфириновые комплексы не могут быть переносчиками O_2?

19.13 Изобразите постадийно схему ферментативного процесса, в котором комплекс металла действует как а) кислота Брёнстеда; б) кислота Льюиса.

19.14 Как в среднем меняется степень окисления каждого из четырех атомов марганца в реакции выделения кислорода (этап $S_4 \rightarrow S_0$ цикла ФСII)? (См. цикл 19.3.)

19.15 Чем отличаются источники электронов в реакции возбужденного состояния хлорофилла и в реакции Fe(II)-состояния цитохрома? Мог бы цитохром выполнять свою функцию, если бы он содержал ион Mg^{2+}?

19.16 Определите энергию фотона с длиной волны 700 нм. Какова эффективность использования энергии фотона, если фотохимическая реакция в схеме ФСI дает разность потенциалов 1 В?

19.17 В ферментах животных организмов ионы металлов часто окружены донорными атомами азота. Приведите несколько примеров таких природных лигандов. К каким ионам они обычно координированы?

19.18 Объясните, почему процесс упаковки белковой цепи в природе контролируется ионами типа Ca^{2+}, Zn^{2+} и Cu^{2+}, а не Be^{2+}, Al^{3+} или Cr^{3+}.

19.19 Почему в природе для переноса молекулы кислорода используются стерически затрудненные лиганды типа гемоглобина?

19.20 Молекула кислорода может координироваться и к гемоглобину, и к миоглобину. В чем преимущество использования этих разных комплексов?

19.21 В чем причина токсичности CO для млекопитающих? (Рассмотрите природу связи металлов с CO.)

19.22 Какими свойствами иона Zn^{2+} можно объяснить его частое присутствие в активных центрах гидролитических ферментов?

19.23 Почему железо-серные активные центры часто встречаются в ферментах, катализирующих окислительно-восстановительные реакции?

19.24 Какую форму и состав имеют комплексы марганца, участвующие в работе ФСII?

19.25 Благодаря каким свойствам иона марганца он больше подходит на роль составляющей окислительно-восстановительного центра в ФСII по сравнению с ионами меди или никеля?

ЗАДАНИЯ

19.1 Укажите среди приведенных утверждений некорректные и исправьте их. Карбонат кальция является основной минеральной составляющей костной ткани. Координация одной молекулы кислорода к гемоглобину повышает сродство к следующей молекуле, что объясняется на основе простейших энтропийных соображений. При действии карбоксипептидазы А на центре, содержащем Zn^{2+}, происходит гидролиз пептидов, при этом процесс может проходить по двум механизмам.

19.2 В последнее время большой интерес вызывают процессы, имитирующие селективный транспорт ионов через мембраны; см. обзор [*Tsukube H.*, J. Coord. Chem. B, **16**, 101 (1987)]. а) Опишите экспериментальную установку для этих измерений и сравните ее с клеткой, погруженной в тканевую жидкость. б) «Армированные» краун-эфиры, описанные в этом обзоре, обнаруживают интересную селективность. Предположите причину этого явления.

19.3 При иммобилизации Fe(TPP) (TPP — тетрафенилпорфирин) на подложку из жесткого силикагеля, модифицированного 3-имидазолинпропильной группой как азотсодержащим донором, образуется обратимый переносчик кислорода. Почему в этой системе, несмотря на отсутствие «частокола», не происходит необратимое окисление? (См. [Acc. Chem. Res., **8**, 384 (1975)].)

19.4 Молекулу гемоглобина можно рассматривать как «релаксировавшую» (R) и «напряженную» (T) в зависимости от того, связана она с кислородом или нет. R- и T-Формы отличаются как по четвертичной структуре (взаимная ориентация фрагментов), так и по третичной (конформация фрагментов). Как связать эту особенность молекулы гемоглобина с тем фактом, что кривые насыщения кислородом для гемоглобина и миоглобина сильно отличаются?

19.5 Чем могут отличаться полости в структуре карбоксипептидазы и карбоангидразы?

19.6 Замена Zn(II) на Co(II) представляет собой «спектральный зонд». Какие особенности спектра Co(II) используются при этом? Почему у Zn(II) они отсутствуют? При каких условиях Co(II) является эффективным «зондом» для исследования активного центра, содержащего Zn(II)?

19.7 Хелатные лиганды, специфично связывающие ионы металлов, нередко используются для лечения отравлений ионами токсичных металлов. (Ознакомьтесь с работами [*Raymond K. N.*, *Smith W. L.*, Structure and bonding, **43**, 159 (1981); *Weith F. N.*, *Raymond K. N.*, J. Amer. Chem. Soc., **102**, 2289 (1980)].) Укажите, как с учетом координационного числа, заряда и химической жесткости или мягкости можно удалить из организма млекопитающих высокотоксичные ионы Pu^{4+}.

19.8 Замещенные по иону металла карбоксипептидазы обнаруживают возрастание активности в ряду $Mn < Zn < Ni < Co$. Насколько этот ряд коррелирует с энергией стабилизации тетраэдрическим полем лигандов и подтверждает предположение, что активность определяется в основном связью металла с атомом кислорода карбонильной группы? Какой порядок возрастания активности наблюдался бы, если бы координация иона металла была октаэдрической?

19.9 Рассмотрите диаграмму Фроста для кислорода (рис. 6.10). Используя таблицу стандартных потенциалов, добавьте точку для надпероксид-иона O_2^-. Каково значение этих потенциалов с точки зрения биологии? (Помните, что биосистема — это восстановленная система, которая подвергается воздействию окислителей.)

19.10 Какой из аналогов — последовательное или параллельное соединение батарей — правильно описывает процесс, когда фотосинтез идет по обоим механизмам (ФСI и ФСII) для осуществления затрудненного процесса окисления воды? Когда система организуется агрегацией молекул хлорофилла в граны, а граны в хлоропласты, эффективность возрастает. Какое из соединений батарей является правильным аналогом этого эффекта?

Дополнительная информация 1 НОМЕНКЛАТУРА

В этом разделе приводится краткий перечень правил и примеров, необходимых для того, чтобы называть неорганические соединения в соответствии с правилами ИЮПАК. С небольшими исключениями этим правилам мы следуем в данной книге. Более подробно о номенклатуре неорганических соединений сказано в книге официальной номенклатуры ИЮПАК: Nomenclature of inorganic chemistry, ed. G. J. Leigh, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990; CRC Press, Boca Raton, 1990. Это издание часто называют *Красной книгой* (*Red Book*). Другое полезное издание — *Block B. P.*, *Powell W. H.*, *Fernelius W. C.*, Inorganic chemical nomenclature: principles and practice, American Chemical Society, Washington, DC, 1990. В последующих разделах примеры использования правил приводятся в скобках непосредственно после соответствующего правила.

ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ

1. Простые ионные соединения

В формулах ионных соединений катион (более электроположительный элемент) всегда должен располагаться на первом месте (KCl, Na_2S). Если в соединении присутствуют несколько катионов, то их перечисляют в алфавитном порядке, а затем указывают анионы также в алфавитном порядке ($KMgClF_2$). Исключение составляет протон, который ставят последним в списке катионов ($RbHF_2$).

2. Последовательность атомов в многоатомных ионах и молекулах

Существует значительная свобода в написании формул многих соединений. Примеры формул для кислот, простых солей и координационных соединений даны ниже (табл. ДИ1.2—ДИ1.4 соответственно). Как правило, центральный атом в нейтральных молекулах или многоатомных ионах располагают на первой позиции, а за ним уже в алфавитном порядке указывают присоединенные к нему атомы или многоатомные группы (SO_4^{2-}, $NClH_2$, PCl_3O, SO_3, CF_3). В последнем примере CF_3 представляет собой многоатомную группу; ее положение в формуле определяется буквой C. Эта схема подобна той, которая использовалась для координационных соединений. Химические символы иногда приводят

в порядке, в котором они присутствуют в структуре. Особенно это касается линейных частиц (SCN^-, OCN^- и CNO^-).

3. Координационные соединения

В случае координационных соединений формула записывается таким образом, что первым располагается центральный атом металла. За ним следуют лиганды-катионы в алфавитном порядке, потом нейтральные лиганды в алфавитном порядке в соответствии с первым символом в их формуле и, наконец, лиганды-анионы также в алфавитном порядке. Можно использовать аббревиатуру лигандов вместо их полных формул (en вместо $H_2NC_2H_4NH_2$). Аббревиатуры некоторых лигандов приведены в табл. 7.1 и 15.1. Формулы соединений, называемых в данной книге комплексами (использование этого термина не рекомендуется ИЮПАК), в которых присутствуют связи металл—лиганд, заключают в квадратные скобки независимо от того, заряжено оно или нет ($[Co(NH_3)_3Cl_3]$. Если соединение содержит заряженные комплексы, первым указывается катион ($K_2[Ni(CN)_4]$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$). Обозначение пространственного расположения лигандов относительно друг друга можно включать в формулу в виде префикса (*цис*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$). Дальнейшая информация о стереохимических обозначениях, а также примеры даны в разд. 7.2, а более полное описание можно найти в *Красной книге*.

НАЗВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

4. Гомоатомные частицы

Префикс *катена* используют для обозначения цепей, а *цикло* — циклов (табл. ДИ1.1).

Таблица ДИ1.1. Систематические и традиционные названия некоторых соединений, имеющих цепное и кольцевое строение.

Формула	*Систематическое название*	*Традиционное название*
O_2	дикислород	кислород
O_3	*катена*-трикислород	озон
S_8	*цикло*-октасера	сера
P_4	тетрафосфор	белый фосфор
Hg_2^{2+}	диртуть(2+)	ион ртути(I)
O_2^{2-}	диокид(2−)	пероксид-ион
O_2^-	диоксид(1−)	надпероксид-ион
C_2^{2-}	дикарбид(2−)	ацетилид-ион[а)]
N_3^-	тринитрид(1−)	азид-ион
I_3^-	трииодид(1−)	трииодид-ион

[а)] Иногда возникает путаница, так как это же название имеет HC_2^-.

5. Гетероатомные частицы

а) Кислоты

ИЮПАК рекомендует использовать тривиальные названия только для наиболее часто встречающихся кислот и систематические для всех остальных (табл. ДИ1.2). В таблице отмечены кислоты, которые можно рассматривать как наиболее часто встречающиеся. Следует подчеркнуть общепринятое различие между галогеноводородами и галогеноводородными кислотами. Например, молекулярный HCl в газовой фазе или углеводородном растворителе необходимо называть хлороводородом, а не хлороводородной кислотой. Последнее название используется для водных растворов.

Традиционные названия оксокислот, их систематические названия в соответствии с правилами ИЮПАК и названия по схеме кислотной номенклатуры приведены в табл. ДИ1.2. Заметьте, что для нейтральных молекулярных кислот водород пишут в виде отдельного слова (триоксокарбонат диводорода); в случае анионов, производных от оксокислот, водород записывают в одно слово (HCO_3^-, гидрокарбонат-ион).

Таблица ДИ1.2. Традиционные и систематические названия кислот

Формула	*Традиционное название*[а)]	*Водородная номенклатура*	*Кислотная номенклатура*[а)]
H_3BO_3	борная	триоксоборат триводорода	триоксоборная
H_4SiO_4	ортокремниевая	тетраоксосиликат тетраводорода	тетраоксокремниевая
H_2CO_3	угольная	триоксокарбонат диводорода	триоксоуглеродная
HNO_3	азотная*	триоксонитрат(1−) водорода	триоксоазотная
HNO_2	азотистая*	диоксонитрат(1−) водорода	диоксоазотная
HPH_2O_2	фосфиновая[б)]	дигидридодиоксофосфат(1−) водорода	дигидридодиоксофосфорная
H_3PO_3	фосфористая*	триоксофосфат(3−) триводорода	тригидридотриоксофосфорная(3−)
H_2PHO_3	фосфоновая[в)]	гидридотриоксофосфат(3−) диводорода	гидридотриоксофосфорная(2−)
H_3PO_4	фосфорная*, ортофосфорная	тетраоксофосфат(3−) триводорода	тетраоксофосфорная
$H_4P_2O_7$	пирофосфорная	μ-оксо-гексаоксодифосфат тетраводорода	μ-оксо-гексаоксофосфорная
$(HPO_3)_n$	метафосфорная	поли{триоксофосфат(1−)} водорода	политриоксофосфорная
H_3AsO_4	мышьяковая*	тетраоксоарсенат триводорода	тетраоксомышьяковая

Таблица ДИ1.2.(продолжение)

Формула	*Традиционное название*	*Водородная номенклатура*	*Кислотная номенклатура*
H_3AsO_3	мышьяковистая*	триоксоарсенат(3–) триводорода	триоксо-мышьяковая
H_2SO_4	серная*	тетраоксосульфат диводорода	тетраоксосерная
$H_2S_2O_3$	тиосерная	триоксотиосульфат(S–S) диводорода	триоксотиосерная
$H_2S_2O_6$	дитионовая	гексаоксодисульфат диводорода	гексаоксодисерная
$H_2S_2O_4$	дитионистая	тетраоксодисульфат диводорода	тетраоксодисерная
H_2SO_3	сернистая*	триоксосульфат диводорода	триоксосерная
H_2CrO_4	хромовая*		тетраоксохромовая
$H_2Cr_2O_7$	дихромовая*		μ-оксогекса-дихромовая
$HClO_4$	перхлорная[г]	тетраоксохлорат водорода	тетраоксохлорная
$HClO_3$	хлорноватая*	триоксохлорат водорода	триоксохлорная
$HClO_2$	хлористая*	диоксохлорат водорода	диоксохлорная
$HClO$	гипохлористая[д]	монооксохлорат водорода	монооксохлорная
HIO_3	иодноватая*	триоксоиодат водорода	триоксоиодная
HIO_4	периодная[е]	тетраоксоиодат водорода	тетраоксоиодная
H_5IO_6	ортопериодная[ж]	гексаоксоиодат(5–) пентаводорода	гексаоксоиодная
$HMnO_4$	марганцевая	тетраоксоманганат(1–) водорода	тетраоксо-марганцевая(1–)
H_2MnO_4	марганцовистая	тетраоксоманганат(2–) диводорода	тетраоксо-марганцевая(2–)

* Часто встречающиеся оксокислоты, для которых традиционные названия понятны широкому кругу лиц.

[а] В традиционном названии и в названии по кислотной номенклатуре слово "кислота" опущено.

[б] В русской литературе используется термин фосфорноватистая кислота.

[в] В русской литературе используется термин фосфористая кислота.

[г] В русской литературе используется термин хлорная кислота.

[д] В русской литературе используется термин хлорноватистая кислота.

[е] В русской литературе используется термин иодная кислота.

[ж] В русской литературе используется термин ортоиодная кислота.

б) Соли

Основы номенклатуры солей должны быть понятны из примеров названий простых солей, приведенных в табл. ДИ1.3. Заметьте, что первыми в названии указывают анионы. В случае, когда присутствует несколько катионов, их перечисляют в алфавитном порядке, не учитывая префиксы ди-, три- и т. д. То же правило действует для анионов.

Таблица ДИ1.3. Примеры названий некоторых солей

Формула	*Название*
$KMgF_3$	фторид калия-магния
$NaTl(NO_3)_2$	нитрат натрия-таллия(I) или динитрат натрия-таллия
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	гексагидрат фосфата аммония-магния
$NaHCO_3$	гидрокарбонат натрия
LiH_2PO_4	дигидрофосфат лития
$CsHSO_4$	гидросульфат цезия или гидротетраоксосульфат(VI) цезия
$NaCl \cdot NaF \cdot 2Na_2SO_4$, $Na_6ClF(SO_4)_2$	бис(сульфат)-фторид-хлорид гексанатрия
$Ca_5F(PO_4)_3$	трис(фосфат)-фторид пентакальция

в) Моноядерные координационные соединения

Лиганды в названии перечисляются в следующем порядке: анионы, нейтральные молекулы, катионы. За ними следует название центрального атома. В том случае, когда присутствуют два или несколько простых лигандов, их количество указывают префиксом (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д.). Однако если в названии лиганда уже содержится один из этих префиксов (как в этилендиамине), то используются префиксы бис-, трис-, тетракис-, пентакис-, гексакис- и т. д. Например, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — гексаамминкобальт(III) или гекса(аммин)кобальт(III); $[Co(en)_3]^{3+}$ — трис(этилендиамин)кобальт(III). Обратите внимание, что если название комплекса содержит умножающий числовой префикс, для облегчения прочтения название лиганда может быть заключено в скобки.

Таблица ДИ1.4. Примеры названий координационных соединений

Формула	*Название*
$K_4[Fe(CN)_6]$	Гексацианоферрат калия[а] Гексацианоферрат(4–) калия Гексацианоферрат тетракалия
$[Pt(C_5H_5N)(NH_3)(Cl)_2]$	Дихлорамминпиридинплатина(II)

[а] Это название преимущественно используется в данной книге.

Таблица ДИ1.5. Примеры названий лигандов

Формула	*Название*
CN^-	циано
H^-	гидридо
$CH_3CO_2^-$	ацетато
$(CH_3)_2N^-$	диметиламидо
O^{2-}	оксо
$(O_2)^{2-}$	пероксо
NH_3	аммин
$NH_2C_2H_4NH_2$	этилендиамин

Степень окисления атома металла указывают римскими цифрами в скобках сразу после названия металла. Допустимо также указывать сразу после названия комплекса лишь его общий заряд: в круглых скобках арабской цифрой с соответствующим знаком. Еще один вариант — указать число присутствующих в комплексе катионов и анионов (см. табл. ДИ1.4). Во всех анионных комплексах название металла кончается суффиксом "-ат". Обратите внимание, что в комплексах зачастую используются латинские названия ионов металлов (феррат, аргентат, аурат). Латинское название можно предсказать исходя из символа элемента (Fe, Ag, Au). Исключение составляют комплексы ртути, называемые "меркураты", а не "гидраргираты".

Из приведенных примеров видно, что название анионных лигандов оканчивается на -о; NH_3 в качестве лиганда называется аммин. Название некоторых распространенных лигандов приведены в табл. ДИ1.5.

Стереохимические обозначения, такие как *цис* и *транс*, пишут курсивом в виде приставки (если текст написан от руки, эти приставки подчеркивают волнистой линией) и соединяют с названием комплекса дефисом (*цис*-дихлородиамминплатина(II)). В названии могут также присутствовать префиксы Δ и Λ, обозначающие хиральность (разд. 7.3) (Δ-трис(этилендиамин)кобальт(III)).

Если нужно уточнить, какой атом лиганда непосредственно связан с ионом металла, этот атом можно указать символом соответствующего элемента, отделенным с обеих сторон дефисами и расположенным после названия лиганда. Например, $[RhNO_2(NH_3)_5]^{2+}$ может существовать в виде двух изомеров: катиона пента(аммин)нитро-O-родий(III), содержащего связь Rh–O–N–O, или катиона пента(аммин)нитро-N-родий(III), содержащего связь $Rh{-}NO_2$[1].

г) Полиядерные координационные соединения

Мостиковые лиганды указывают при помощи префикса μ ($[\{Cr(NH_3)_5\}_2 \cdot (\mu\text{-}OH)]Cl_5$ — пентахлорид μ-гидроксо-бис(пента(аммин)хрома)(III)).

[1] Иногда для лигандов, которые могут присоединяться разными способами, применяются специальные названия, например: нитро ($-NO_2$), нитрито ($-ONO$); тиоцианато ($-SCN$), изотиоцианато ($-NCS$). — *Прим. пер.*

д) Металлоорганические соединения

Правила номенклатуры для них такие же, как и для комплексов металлов. Число n атомов лиганда, непосредственно связанных с атомом металла, как правило, обозначают в виде η^n (гапто-), например, бис(η^6-циклопентадиенил)железо. Некоторые η^n-лиганды приведены в табл. 16.1; много примеров встречается и в тексте этой главы.

е) Водородные соединения и их производные

Распространенные названия соединений *p*-элементов с водородом (которые ИЮПАК продолжает называть гидридами, несмотря на то, что это название во многих случаях явно неуместно) даны в табл. 8.2. Приведенные в табл. ДИ1.6 систематические названия образуют основу *заместительной номенклатуры*, в соответствии с которой указывают группы, замещающие водород. Применение заместительной номенклатуры обычно ограничено бором, алюминием, галлием и элементами групп с 14/IV по 16/VI.

Таблица ДИ1.6. Примеры названий по заместительной номенклатуре

Формула	*Заместительные названия*		*Другие*
	Систематическое	*Традиционное*	
PH_2CH_3	Метилфосфан	Метилфосфин	
$B(C_2H_5)_3$	Триэтилборан		Триэтилбор
$S(C_6H_5)_2$	Дифенилсульфан		Дифенилсульфид
$Sb(C_2H_3)_3$	Тривинилстибан	Тривинилстибин	

Дополнительная информация 2
ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) представляет собой наиболее мощный и широко используемый спектроскопический метод определения молекулярной структуры соединений в растворах или чистых жидкостях. В большинстве случаев он дает информацию о форме и симметрии с большей достоверностью, чем другие спектроскопические методы, такие как инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния. В отличие от рентгеноструктурного анализа (см. дополнение 2.1) ЯМР не предоставляет детальной информации об углах и длинах связей в молекулах. Однако ЯМР дает информацию о скорости и природе обмена лигандов в нежестких (подвижных) молекулах.

ЯМР может наблюдаться только для соединений, содержащих элементы с магнитными ядрами (т. е. ядрами, имеющими ненулевой спин). Чувствительность метода зависит от нескольких факторов, включая распространенность изотопа и величины ядерного магнитного момента. Например, эффект ЯМР для изотопа ^{1}H, имеющего большой магнитный момент и составляющего 99,98% от общего количества водорода, легче наблюдать, чем для изотопа ^{13}C, имеющего меньший магнитный момент и составляющего лишь 1,1% изотопного состава углерода. При использовании современного многоядерного ЯМР не составляет труда регистрировать спектры почти 20 различных ядер, включая ядра многих важных для неорганической химии элементов: ^{1}H, ^{7}Li, ^{11}B, ^{13}C, ^{15}N, ^{23}Na, ^{29}Si, ^{31}P, ^{195}Pt и ^{199}Hg. С определенными сложностями можно получить спектры многих других ядер.

РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРА

Если спин ядра равен I, то направление спина может принимать $2I + 1$ различных ориентаций относительно направления приложенного магнитного поля. Ориентации различаются по энергии, при этом низший по энергии уровень наиболее заселен. Энергию перехода между состояниями с различной ориентацией ядерных спинов измеряют, переводя ядро в возбужденное состояние при помощи радиочастотного импульса или последовательности импульсов, а затем наблюдая возвращение ядерной намагниченности назад к равновесному состоянию. После обработки данных (используя преобразование Фурье), данные представляют в виде спектра поглощения (рис. ДИ2.1). При этом максимумы отвечают переходам между уровнями с различной энергией ядра.

ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ

Частота перехода в спектре ЯМР зависит от величины *локального* магнитного поля, в котором находится ядро. Положение сигнала в спектре ЯМР выражают с помощью химического сдвига δ, который определяется как разность между резонансной частотой ядра исследуемого образца и эталонного соединения.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_э}{\nu_э} \cdot 10^6$$

В качестве эталона для ядер ^{1}H, ^{13}C или ^{29}Si используют тетраметилсилан $Si(CH_3)_4$ (ТМС). Если величина δ принимает отрицательное значение, говорят, что ядро **экранировано** по отношению к стандарту. И наоборот, если величина δ принимает положительные значения, то говорят, что ядро **дезэкранировано** по отношению к стандарту. Атом водорода, связанный с *d*-металлом 6–10-й групп в низкой степени окисления и с замкнутой электронной оболочкой (как, например, в соединении $[HCo(CO)_4]$), как правило, сильно экранирован, тогда как в оксокислотах, например в H_2SO_4, протон дезэкранирован (в обоих случаях относительно ТМС). Из этих примеров видно, что чем больше электронная плотность вокруг ядра, тем больше его экранирование. Однако поскольку экранирование зависит от множества факторов, то простая физическая интерпретация химических сдвигов, учитывающая лишь влияние электронной плотности вблизи ядра, в общем случае невозможна.

Величины химических сдвигов ^{1}H и других ядер в различном химическом окружении табулированы, так что часто можно использовать экспериментальные корреляции, чтобы определить соединение или хотя бы с каким элементом связано исследуемое ядро. Например, химический сдвиг ^{1}H в CH_4 составляет лишь 0,1, так как ядра H находятся практически в том же окружении, что и в тетраметилсилане. Однако для GeH_4 химический сдвиг ^{1}H $\delta = 3{,}1$. Химические сдвиги ядер одного и того же элемента, расположенных в неэквивалентных позициях в молекуле, также различны. Так, в ClF_3 химический сдвиг ядра ^{19}F в экваториальном положении отличается на $\delta = 120$ от химического сдвига аксиальных ядер.

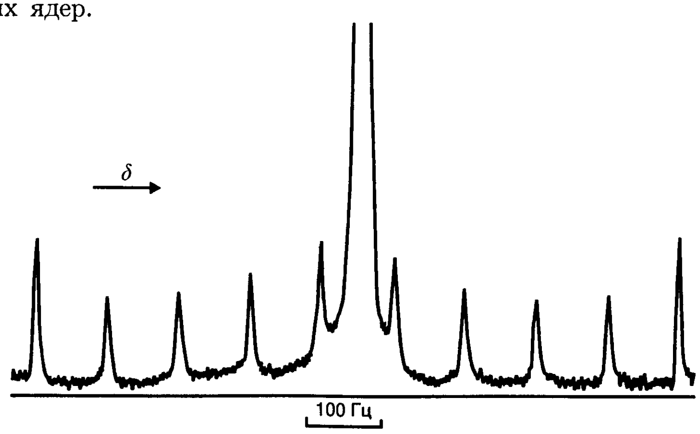


Рис. ДИ2.1. Спектр ЯМР ^{1}H для GeH_4 [*Rankin E. A. V., Cradock S.*, Structural methods in inorganic chemistry. Blackwell, Oxford, 1991].

СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Определение структуры соединения из данных ЯМР облегчается в том случае, если наблюдается **спин-спиновое взаимодействие** ядер, которое приводит к образованию мультиплетных линий в спектре. Спин-спиновое взаимодействие, выражаемое с помощью **константы спин-спинового взаимодействия** J (в герцах, Гц), быстро уменьшается с ростом расстояния между ядрами и во многих случаях максимально, когда два атома непосредственно связаны друг с другом. Для рассматриваемых здесь простых спектров, так называемых **спектров первого порядка**, константа взаимодействия равна расстоянию между линиями мультиплета в спектре. Как видно из рис. ДИ2.1, $J(^1H-^{73}Ge)\approx$ 100 Гц. Химический сдвиг измеряется в центре мультиплета.

Разрешенные переходы, вносящие вклад в мультиплет, происходят при одной и той же частоте, если ядра связаны какими-либо элементами симметрии. Так, в спектре молекулы NH_3 наблюдается синглет ^1H, поскольку три ядра H связаны друг с другом осью третьего порядка. Подобным образом в спектре GeH_4 центральная одиночная линия соответствует четырем эквивалентным атомам H в молекулах GeH_4, которые содержат изотопы германия с нулевым спином. Эта интенсивная центральная линия окружена с обеих сторон десятью равномерно расположенными более слабыми линиями, которые относятся к малой доле GeH_4, содержащей изотоп ^{73}Ge ($I = \frac{9}{2}$). Спин-спиновое взаимодействие приводит к появлению $2I+1$ линий в спектре ядра со спином $\frac{1}{2}$, когда такое ядро (или набор симметрично-связанных ядер со спином $\frac{1}{2}$) взаимодействует с ядром, имеющим спин I. В данном случае ядра ^1H взаимодействуют с ядром ^{73}Ge и дают $2 \cdot \frac{9}{2} + 1 = 10$ линий мультиплета.

Взаимодействие ядерных спинов различных элементов называется **гетероядерным спин-спиновым взаимодействием** (например, Ge–H). **Гомоядерное взаимодействие** между ядрами одного и того же элемента проявляется в том случае, если ядра не связаны операциями симметрии, как в спектре ЯМР ^{19}F ClF_3 (рис. ДИ2.2). Сигнал двух аксиальных ядер F расщепляется в дублет единственным экваториальным атомом F, а сигнал последнего расщепляется в триплет двумя аксиальными ядрами F. Таким образом, спектр ЯМР ^{19}F легко отличает эту несимметричную структуру от двух более симметричных возможных конфигураций: плоско-треугольной и тригонально-пирамидальной. В двух последних ядра F эквивалентны и, следовательно, дают один сигнал в спектре ЯМР ^{19}F.

Величина констант взаимодействия часто связана с геометрией молекулы эмпирическими соотношениями. В квадратных комплексах Pt(II) J(Pt–P) чувствительна к группе, находящейся в *транс*-положении к фосфиновому лиганду, а J(Pt–P) увеличивается в следующем ряду *транс*-лигандов:

$$PR_3 < H^- < R^- < NH_3 < Br^- \leqslant Cl^-$$

Например, *цис*-$[Pt(PEt_3)_2Cl_2]$, где Cl^- находится в *транс*- положении к P, имеет J(Pt–P)= 3,5 кГц, в то время как для *транс*-$[Pt(PEt_3)_2Cl_2]$ с P в *транс*-положении к P J(Pt–P)= 2,4 кГц. Такая закономерность позволяет легко различать *цис*- и *транс*-комплексы.

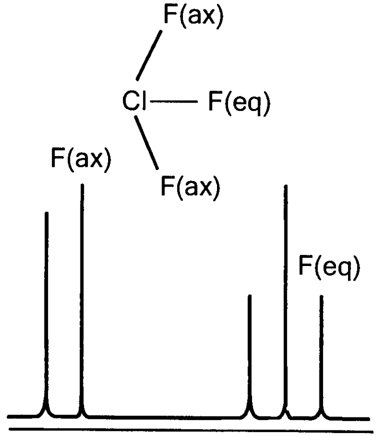


Рис. ДИ2.2. Спектр ЯМР ^{19}F ClF_3 [*Drago R. S.*, Physical methods in chemistry. Saunders, Philadelphia, 1992].

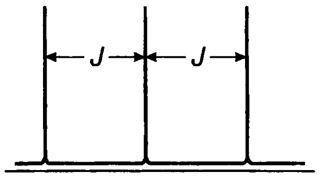


Рис. ДИ2.3. Схематический спектр ЯМР ^1H HD.

ИНТЕНСИВНОСТИ

При анализе простых спектров ЯМР интенсивность линий оценивают с двух точек зрения. Во-первых, изучают распределение интенсивностей в пределах мультиплетов; во-вторых, сравнивают интегральные интенсивности сигналов магнитно-неэквивалентных ядер.

Существует общее правило для мультиплета, который возникает при взаимодействии ядер со спином $\frac{1}{2}$: соотношение интенсивностей линий мультиплета соответствует треугольнику Паскаля (**1**). Ядра с бо́льшим значением спинового момента дают другое распределение. Например, спектр ЯМР ^1H HD — это триплет, который возникает в результате взаимодействия с ядром ^2H ($I = 1$, поэтому $2I+1 = 3$), но интенсивности компонентов триплета одинаковы (рис. ДИ2.3).

Интегральная интенсивность сигнала, создаваемого набором симметрично-связанных ядер, пропорциональна числу ядер в наборе. Для примера вернемся к молекуле ClF_3 (рис. ДИ2.2), где относительные интегральные интенсивности относятся как 2 (дублет) к 1 (триплет). Это согласуется со структурой молекулы и расщеплением сигналов, так как указывает на присутствие двух симметрически-связанных ядер F и одного магнитно-неэквивалентного ядра F.

Соотношение интенсивностей	Число ядер, с которыми взаимодействует данное ядро
1	0 других ядер
1 1	1 ядро со спином $\frac{1}{2}$
1 2 1	2 ядра со спином $\frac{1}{2}$
1 3 3 1	3 ядра со спином $\frac{1}{2}$
1 4 6 4 1	4 ядра со спином $\frac{1}{2}$

1

Иногда полезно убрать спин-спиновое взаимодействие путем использования специальной электронной техники. На рис. ДИ2.4 показан спектр ЯМР ^{11}B раствора $B_{10}H_{14}$, полученный в условиях, когда взаимодействие протонных спинов было исключено. Каждый набор симметрически связанных ядер B дает сигнал, интенсивность которого приблизительно пропорциональна числу ядер B в соответствующем наборе.

ЯМР ТВЕРДОФАЗНЫХ ОБЪЕКТОВ

Важное значение для неорганической химии имеет спектроскопия ЯМР высокого разрешения твердофазных объектов. Одна из таких методик высокого разрешения, обозначаемая в английской литературе аббревиатурой CPMAS, — это ЯМР в твердом теле с переносом поляризации и вращением образца под "магическим" углом по отношению к поляризующему полю. Соединения, содержащие ^{13}C, ^{31}P, и ^{29}Si и многие другие ядра, были изучены в твердом состоянии с применением этой методики. Например, с ее помощью были определены положения атомов Si в природных и синтетических алюмосиликатах. Ее можно также использовать для изучения молекулярных соединений в твердом состоянии. Например, соответствующий спектр $[Fe_2(C_8H_8)(CO)_5]$ при −160°C (рис. ДИ2.5) показывает, что все атомы C в кольце C_8 эквивалентны во временной шкале эксперимента. Такой результат позволяет сделать вывод, что молекула достаточно подвижна в твердом веществе.

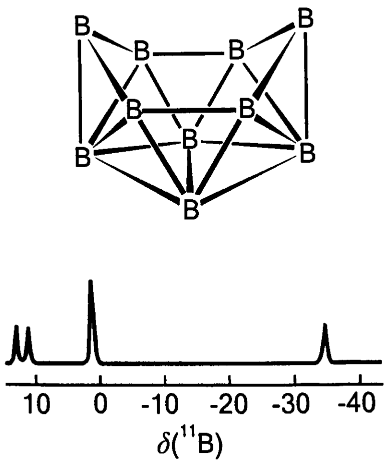


Рис. ДИ2.4. Спектр ЯМР ^{11}B $B_{10}H_{14}$. Взаимодействие $^{11}B–^{1}H$ подавлено, и взаимодействие B–B не наблюдается. Самый интенсивный пик соответствует четырем эквивалентным ядрам B; остальные относятся к каждой из трех пар эквивалентных ядер B.

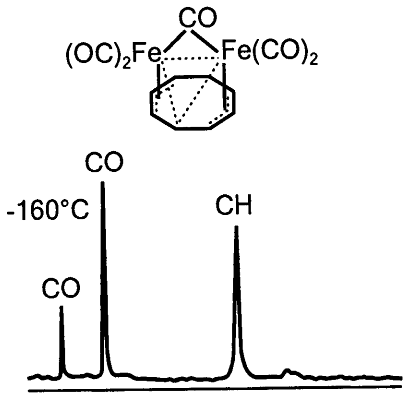
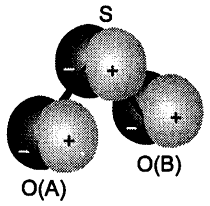


Рис. ДИ2.5. Твердотельный спектр ЯМР высокого разрешения $[Fe_2(C_8H_8)(CO)_5]$ [*Fyfe C. A.*, Solid state NMR for chemists. CFC Press, Guelf, Ontario, 1983].

Дополнительная информация 3 ТЕОРИЯ ГРУПП

Таблицы характеров возникают при матричном представлении операций симметрии. В качестве иллюстрации рассмотрим молекулу SO_2, относящуюся к группе C_{2v}, и валентные p_x орбитали каждого атома (**1**), которые мы обозначим p_S, p_A и p_B.



1

Операция σ_v соответствует преобразованию $(p_S, p_A, p_B) \to (p_S, p_B, p_A)$. Эту операцию отражения можно представить с помощью матричного умножения:

$$(p_S, p_A, p_B)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = (p_S, p_B, p_A)$$

Данное соотношение можно записать в более сжатом виде:

$$(p_S, p_A, p_B)\mathbf{D}(\sigma_v) = (p_S, p_B, p_A), \quad \text{где} \quad \mathbf{D}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Матрица $\mathbf{D}(\sigma_v)$ соответствует операции симметрии σ_v; ее вид зависит от выбранного базиса (набора орбиталей).

Аналогичную схему можно использовать для поиска матриц, которые соответствуют другим операциям симметрии. Например, операция C_2 приводит к преобразованию

$$(p_S, p_A, p_B) \to (-p_S, -p_B, -p_A)$$

и ей соответствует матрица

$$\mathbf{D}(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Операции σ'_v соответствует преобразование

$$(p_S, p_A, p_B) \to (-p_S, -p_A, -p_B)$$

и матрица

$$\mathbf{D}(\sigma'_\mathrm{v}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Тождественное преобразование не изменяет базис, ему соответствует единичная матрица:

$$\mathbf{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Набор матриц, которые отвечают всем операциям симметрии группы, называется **матричным представлением** группы в выбранном базисе. Обозначим трехмерное представление символом $\Gamma^{(3)}$. Введение матричного представления групп позволяет найти связь между символами симметрических операций и алгебраическими действиями над числами. Легко показать, что матрицы при умножении воспроизводят таблицу умножения группы.

Характер χ симметрической операции в данном матричном представлении равен сумме диагональных элементов соответствующей матрицы. Так, в базисе, который мы рассматриваем в качестве примера, характеры операций следующие:

$\mathbf{D}(E)$	$\mathbf{D}(C_2)$	$\mathbf{D}(\sigma_\mathrm{v})$	$\mathbf{D}(\sigma'_\mathrm{v})$
3	−1	1	−3

Характер операции зависит от базиса.

Матрицы в базисе, который мы выбрали, трехмерные (т. е. размерности 3×3), но все они имеют вид

$$\begin{pmatrix} \blacksquare & 0 \quad 0 \\ \begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix} & \blacksquare \end{pmatrix}$$

т. е. в результате симметрических преобразований орбиталь p_S никогда не смешивается с двумя другими функциями. Это позволяет разделить базис на две части, одна из которых состоит только из орбитали p_S, а другая — из $(p_\mathrm{A}, p_\mathrm{B})$. Легко доказать, что p_S-орбиталь сама является базисом одномерного представления

$$\mathbf{D}(E) = 1 \qquad \mathbf{D}(C_2) = -1 \qquad \mathbf{D}(\sigma_\mathrm{v}) = 1 \qquad \mathbf{D}(\sigma'_\mathrm{v}) = -1$$

которое обозначается $\Gamma^{(1)}$. Оставшиеся две базисные функции являются базисом двумерного представления $\Gamma^{(2)}$:

$$\mathbf{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{D}(C_2) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

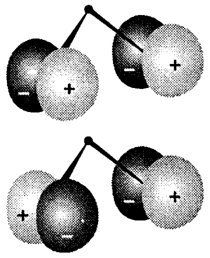
$$\mathbf{D}(\sigma_\mathrm{v}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{D}(\sigma'_\mathrm{v}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Эти матрицы идентичны матрицам исходного трехмерного представления без первого столбца и первой строки. Можно сказать, что исходное трехмерное

представление сводится к **прямой сумме** одномерного представления, основанного на базисе p_S, и двумерного представления на базисе $(p_\mathrm{A}, p_\mathrm{B})$. Выражение трехмерного представления через сумму согласуется с интуитивным предположением, что центральная орбиталь по своей природе отличается от двух других. Эту сумму можно представить в символах следующим образом:

$$\Gamma^{(3)} = \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)}$$

Одномерное представление не может быть разложено далее ни на какие другие и называется **неприводимым представлением** группы. Можно показать, что двумерное представление разлагается (в этом базисе) при использовании линейных комбинаций $p_1 = p_\mathrm{A} + p_\mathrm{B}$ и $p_2 = p_\mathrm{A} - p_\mathrm{B}$. Эти комбинации показаны на схеме (**2**).



2

Матрицы в новом базисе могут быть сконструированы из старых. Например, так как при операции σ_v

$$(p_\mathrm{A}, p_\mathrm{B}) \to (p_\mathrm{B}, p_\mathrm{A})$$

то (при применении этой операции к линейным комбинациям)

$$(p_1, p_2) \to (p_1, -p_2)$$

Преобразование выражается следующей формулой:

$$(p_1, p_2)\mathbf{D}(\sigma_\mathrm{v}) = (p_1, -p_2) \qquad \text{с} \qquad \mathbf{D}(\sigma_\mathrm{v}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

которая дает матрицу $\mathbf{D}(\sigma_\mathrm{v})$ в новом базисе. Остальные три матрицы могут быть найдены аналогичным способом. Таким образом, полный набор матриц следующий:

$$\mathbf{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{D}(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{D}(\sigma_\mathrm{v}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{D}(\sigma'_\mathrm{v}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Все матрицы в новом базисе имеют диагональную форму:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \blacksquare & 0 \\ 0 & \blacksquare \end{pmatrix}$$

а две линейные комбинации, взятые в качестве базиса, не смешиваются друг с другом ни при каких симметрических операциях группы. Таким образом, двумерное представление $\Gamma^{(2)}$ выражено как прямая сумма двух одномерных представлений. Так, комбинации p_1 соответствуют матрицы

$$\mathbf{D}(E) = 1 \qquad \mathbf{D}(C_2) = -1 \qquad \mathbf{D}(\sigma_\mathrm{v}) = 1 \qquad \mathbf{D}(\sigma'_\mathrm{v}) = -1$$

которые идентичны одномерному представлению на базисе p_S, а комбинации p_2 отвечают матрицы

$$\mathbf{D}(E) = 1 \qquad \mathbf{D}(C_2) = 1 \qquad \mathbf{D}(\sigma_\mathrm{v}) = -1 \qquad \mathbf{D}(\sigma'_\mathrm{v}) = -1$$

которые соответствуют другому одномерному представлению. Обозначим его $\Gamma^{(1)\prime}$. Легко проверить, что каждый набор матриц 1×1 является представлением, так как попарное умножение приводит к таблице умножения исходной группы.

Теперь можно обратиться к материалу гл. 4. **Таблица характеров** группы — это перечень характеров всех неприводимых представлений группы. Рассмотрим с этой точки зрения группу $C_{2\mathrm{v}}$. Таблица характеров ее выглядит следующим образом:

	E	C_2	σ_v	σ'_v
$\Gamma^{(1)}$	1	−1	1	−1
$\Gamma^{(1)\prime}$	1	1	−1	−1

Два неприводимых представления этой группы обычно обозначают $\mathrm{B_1}$ и $\mathrm{A_2}$ соответственно. Буквы A и B используются для обозначения одномерных представлений, если характер представления для операции вращения относительно главной оси равен +1 и −1 соответственно. Буква E обозначает двумерное неприводимое представление, а T — трехмерное неприводимое представление. Отметим, что все неприводимые представления группы $C_{2\mathrm{v}}$ одномерны. Фактически в этой группе возможны еще только два неприводимых представления в соответствии с теоремой

число типов симметрии равно числу классов
сопряженных элементов группы

В группе $C_{2\mathrm{v}}$ четыре класса (четыре столбца в таблице характеров), и поэтому у нее четыре неприводимых представления.

Самые важные приложения теории групп в химии — построение симметризованных орбиталей и анализ правил отбора, — основаны на **малой теореме ортогональности**:

$$\sum_C g(C)\chi^{(\Gamma)}(C)\chi^{(\Gamma')}(C) = 0$$

Суммирование проводится по всем классам C операций группы симметрии (столбцы в таблице характеров), g — число операций симметрии в каждом классе (2 для $2C_3$), а Γ и Γ' — два *различных* неприводимых представления. Если Γ и Γ' идентичны, то

$$\sum_C g(C)\chi^{(\Gamma)}(C)\chi^{(\Gamma)}(C) = h$$

где h — порядок группы (число входящих в нее элементов).

Для того чтобы найти, на какие неприводимые представления можно разложить данное приводимое представление, надо воспользоваться следствием малой теоремы ортогональности. Так, для данной операции симметрии характер приводимого представления является линейной комбинацией характеров неприводимых представлений группы:

$$\chi(C) = \sum_\Gamma c_\Gamma \chi^{(\Gamma)}(C)$$

Чтобы найти коэффициенты для данного неприводимого представления Γ', надо умножить обе части на $g(C)\chi^{(\Gamma')}(C)$ и просуммировать по всем классам операций симметрии:

$$\sum_C g(C)\chi^{(\Gamma')}(C)\chi(C) = \sum_C \sum_\Gamma c_\Gamma g(C)\chi^{(\Gamma')}(C)\chi^{(\Gamma)}(C)$$

Когда правая часть равенства суммируется по C, малая теорема ортогональности дает 0 для всех членов, в которых Γ неэквивалентно Γ'. Однако, так как мы суммируем по всем Γ, член с $\Gamma = \Gamma'$ гарантированно присутствует. Только этот член дает ненулевой вклад, следовательно, правая часть равна $hc_{\Gamma'}$. Из этого следует, что

$$c_{\Gamma'} = \frac{1}{h}\sum_C g(C)\chi^{(\Gamma')}(C)\chi(C)$$

Эта формула чрезвычайно важна для определения коэффициентов c при неприводимых представлениях в линейных комбинациях, соответствующих приводимым представлениям. Формула приобретает еще более простой вид, если мы только хотим знать, присутствует ли в разложении полносимметричное неприводимое представление (которое обозначается $\mathrm{A_1}$). Поскольку все характеры такого представления равны 1, то

$$c_{\mathrm{A_1}} = \frac{1}{h}\sum_C g(C)\chi(C)$$

Для формирования орбитали с симметрией типа Γ мы строим $P\psi$, где

$$P\psi = \sum_R \chi^{(\Gamma)}(R)R\psi$$

а R — операция группы симметрии. Заметим, что в формулу входят именно операции, а не классы, как в предыдущих выражениях. Величина P называется оператором проектирования. В качестве примера рассмотрим проекцию симметризованной линейной комбинации типа $\mathrm{B_1}$ в группе $C_{2\mathrm{v}}$. Для построения используем следующее выражение:

$$\begin{aligned} P &= \chi^{(\mathrm{B_1})}(E)E + \chi^{(\mathrm{B_1})}(C_2)C_2 + \chi^{(\mathrm{B_1})}(\sigma_\mathrm{v})\sigma_\mathrm{v} + \chi^{(\mathrm{B_1})}(\sigma'_\mathrm{v})\sigma'_\mathrm{v} \\ &= E - C_2 + \sigma_\mathrm{v} - \sigma'_\mathrm{v} \end{aligned}$$

Приложение 1

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА АТОМОВ

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии определяют экспериментально, используя данные спектроскопии и магнитных измерений. Полученные таким путем результаты приведены ниже. Их можно объяснить на основе принципа заполнения электронных оболочек, согласно которому электроны занимают атомные орбитали в определенном порядке в соответствии с принципом Паули. Некоторое отклонение в порядке заполнения орбиталей встречается у d- и f-элементов и связано с более точным учетом межэлектронного взаимодействия. Электронная конфигурация $1s^2$ атома гелия с полностью заполненной электронной оболочкой обозначается как [He]; аналогичные обозначения вводятся и для конфигураций других благородных газов. Приведенные ниже электронные конфигурации основных электронных состояний и обозначения термов взяты из [*Fraga S., Karwowski J., Saxena K. M. S.*, Handbook of atomic data. Elsevier, Amsterdam, 1976].

Первые три энергии ионизации элемента E отвечают энергиям следующих процессов:

$$I_1: \quad \mathrm{E(г.)} \rightarrow \mathrm{E^+(г.)} + \mathrm{e^-(г.)}$$
$$I_2: \quad \mathrm{E^+(г.)} \rightarrow \mathrm{E^{2+}(г.)} + \mathrm{e^-(г.)}$$
$$I_3: \quad \mathrm{E^{2+}(г.)} \rightarrow \mathrm{E^{3+}(г.)} + \mathrm{e^-(г.)}$$

Сродство к электрону E_a отвечает энергии, *выделяющейся* при присоединении атомом электрона в газовой фазе:

$$E_a: \quad \mathrm{E(г.)} + \mathrm{e^-(г.)} \rightarrow \mathrm{E^-(г.)}$$

Эти данные взяты из различных источников, в частности из [*Moore C. E.*, Atomic energy levels, NBS Circular 467, Washington (1970); *Martin W. C., Hagan L., Reader J., Sugar J.*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **3**, 771 (1974)]. Данные для актинидов взяты из [Химия актиноидов/ Под ред. Каца Дж., Сиборга Г., Морсса Л. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 1 — 1991, т. 2 — 1997, т. 3 — 1999]. Значения сродства к электрону даны из [*Hotop H., Lineberger W. C.*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **14**, 731 (1985)]. Для перевода килоджоулей на моль и обратных сантиметров используйте следующие соотношения:

$$1 \text{ эВ} = 96{,}485 \text{ кДж/моль} \qquad 1 \text{ эВ} = 8065{,}5 \text{ см}^{-1}$$

Атом			Энергия ионизации, эВ I_1	I_2	I_3	Сродство к электрону E_a, эВ
1	H	$1s^1$	13,60			+0,754
2	He	$1s^2$	24,59	54,51		−0,5
3	Li	$[He]2s^1$	5,320	75,63	122,4	+0,618
4	Be	$[He]2s^2$	9,321	18,21	153,85	$\leqslant 0$
5	B	$[He]2s^22p^1$	8,297	25,15	37,93	+0,277
6	C	$[He]2s^22p^2$	11,257	24,38	47,88	+1,263
7	N	$[He]2s^22p^3$	14,53	29,60	47,44	−0,07
8	O	$[He]2s^22p^4$	13,62	35,11	54,93	+1,461
9	F	$[He]2s^22p^5$	17,42	34,97	62,70	+3,399
10	Ne	$[He]2s^22p^6$	21,56	40,96	63,45	−1,2
11	Na	$[Ne]3s^1$	5,138	47,28	71,63	+0,548
12	Mg	$[Ne]3s^2$	7,642	15,03	80,14	$\leqslant 0$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$	5,984	18,83	28,44	+0,441
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	8,151	16,34	33,49	+1,385
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	10,485	19,72	30,18	+0,747
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	10,360	23,33	34,83	+2,077
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	12,966	23,80	39,65	+3,617
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	15,76	27,62	40,71	−1,0
19	K	$[Ar]4s^1$	4,340	31,62	45,71	+0,502
20	Ca	$[Ar]4s^2$	6,111	11,87	50,89	+0,02
21	Sc	$[Ar]3d^14s^2$	6,54	12,80	24,76	
22	Ti	$[Ar]3d^24s^2$	6,82	13,58	27,48	
23	V	$[Ar]3d^34s^2$	6,74	14,65	29,31	
24	Cr	$[Ar]3d^54s^1$	6,764	16,50	30,96	
25	Mn	$[Ar]3d^54s^2$	7,435	15,64	33,67	
26	Fe	$[Ar]3d^64s^2$	7,869	16,18	30,65	
27	Co	$[Ar]3d^74s^2$	7,876	17,06	33,50	
28	Ni	$[Ar]3d^84s^2$	7,635	18,17	35,16	
29	Cu	$[Ar]3d^{10}4s^1$	7,725	20,29	36,84	
30	Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	9,393	17,96	39,72	
31	Ga	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	5,998	20,51	30,71	+0,30
32	Ge	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	7,898	15,93	34,22	+1,2
33	As	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	9,814	18,63	28,34	+0,81
34	Se	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	9,751	21,18	30,82	+2,021
35	Br	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	11,814	21,80	36,27	+3,365
36	Kr	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	13,998	24,35	36,95	−1,0
37	Rb	$[Kr]5s^1$	4,177	27,28	40,42	+0,486
38	Sr	$[Kr]5s^2$	5,695	11,03	43,63	+0,05
39	Y	$[Kr]4d^15s^2$	6,38	12,24	20,52	
40	Zr	$[Kr]4d^15s^2$	6,84	13,13	22,99	
41	Nb	$[Kr]4d^45s^1$	6,88	14,32	25,04	

Атом			Энергия ионизации, эВ I_1	I_2	I_3	Сродство к электрону E_a, эВ
42	Mo	$[Kr]4d^5 5s^1$	7,099	16,15	27,16	
43	Tc	$[Kr]4d^5 5s^2$	7,28	15,25	29,54	
44	Ru	$[Kr]4d^7 5s^1$	7,37	16,76	28,47	
45	Rh	$[Kr]4d^8 5s^1$	7,46	18,07	31,06	
46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	8,34	19,43	32,92	
47	Ag	$[Kr]4d^{10} 5s^1$	7,576	21,48	34,83	
48	Cd	$[Kr]4d^{10} 5s^2$	8,992	16,90	37,47	
49	In	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$	5,786	18,87	28,02	+0,3
50	Sn	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^2$	7,344	14,63	30,50	+1,2
51	Sb	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^3$	8,640	18,59	25,32	+1,07
52	Te	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$	9,008	18,60	27,96	+1,971
53	I	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^5$	10,45	19,13	33,16	+3,059
54	Xe	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$	12,130	21,20	32,10	−0,8
55	Cs	$[Xe]6s^1$	3,894	25,08	35,24	
56	Ba	$[Xe]6s^2$	5,211	10,00	37,51	
57	La	$[Xe]5d^1 6s^2$	5,577	11,06	19,17	
58	Ce	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$	5,466	10,85	20,20	
59	Pr	$[Xe]4f^3 6s^2$	5,421	10,55	21,62	
60	Nd	$[Xe]4f^4 6s^2$	5,489	10,73	20,07	
61	Pm	$[Xe]4f^5 6s^2$	5,554	10,90	22,28	
62	Sm	$[Xe]4f^6 6s^2$	5,631	11,07	23,42	
63	Eu	$[Xe]4f^7 6s^2$	5,666	11,24	24,91	
64	Gd	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	6,140	12,09	20,62	
65	Tb	$[Xe]4f^9 6s^2$	5,851	11,52	21,91	
66	Dy	$[Xe]4f^{10} 6s^2$	5,927	11,67	22,80	
67	Ho	$[Xe]4f^{11} 6s^2$	6,018	11,80	22,84	
68	Er	$[Xe]4f^{12} 6s^2$	6,101	11,93	22,74	
69	Tm	$[Xe]4f^{13} 6s^2$	6,184	12,05	23,68	
70	Yb	$[Xe]4f^{14} 6s^2$	6,254	12,19	25,03	
71	Lu	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	5,425	13,89	20,96	
72	Hf	$[Xe]4f^{14} 5d^2 6s^2$	6,65	14,92	23,32	
73	Ta	$[Xe]4f^{14} 5d^3 6s^2$	7,89	15,55	21,76	
74	W	$[Xe]4f^{14} 5d^4 6s^2$	7,89	17,62	23,84	
75	Re	$[Xe]4f^{14} 5d^5 6s^2$	7,88	13,06	26,01	
76	Os	$[Xe]4f^{14} 5d^6 6s^2$	8,71	16,58	24,87	
77	Ir	$[Xe]4f^{14} 5d^7 6s^2$	9,12	17,41	26,95	
78	Pt	$[Xe]4f^{14} 5d^9 6s^1$	9,02	18,56	29,02	
79	Au	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	9,22	20,52	30,05	
80	Hg	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	10,44	18,76	34,20	
81	Tl	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	6,107	20,43	29,83	
82	Pb	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	7,415	15,03	31,94	

Атом			Энергия ионизации, эВ I_1	I_2	I_3	Сродство к электрону E_a, эВ
83	Bi	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	7,289	16,69	25,56	
84	Po	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	8,42	18,66	27,98	
85	At	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	9,64	16,58	30,06	
86	Rn	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	10,75			
87	Fr	$[Rn]7s^1$	4,15	21,76	32,13	
88	Ra	$[Rn]7s^2$	5,278	10,15	34,20	
89	Ac	$[Rn]6d^1 7s^2$	5,17	11,87	19,69	
90	Th	$[Rn]6d^2 7s^2$	6,08	11,89	20,50	
91	Pa	$[Rn]5f^2 6d^1 7s^2$	5,89	11,7	18,8	
92	U	$[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$	6,19	14,9	19,1	
93	Np	$[Rn]5f^4 6d^1 7s^2$	6,27	11,7	19,4	
94	Pu	$[Rn]5f^6 7s^2$	6,06	11,7	21,8	
95	Am	$[Rn]5f^7 7s^2$	5,99	12,0	22,4	
96	Cm	$[Rn]5f^7 6d^1 7s^2$	6,02	12,4	21,2	
97	Bk	$[Rn]5f^9 7s^2$	6,23	12,3	22,3	
98	Cf	$[Rn]5f^{10} 7s^2$	6,30	12,5	23,6	
99	Es	$[Rn]5f^{11} 7s^2$	6,42	12,6	24,1	
100	Fm	$[Rn]5f^{12} 7s^2$	6,50	12,7	24,4	
101	Md	$[Rn]5f^{13} 7s^2$	6,58	12,8	25,4	
102	No	$[Rn]5f^{14} 7s^2$	6,65	13,0	27,0	
103	Lr	$[Rn]5f^{14} 6d^1 7s^2$	4,6	14,8	23,0	

Приложение 2 СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Приведенные здесь величины стандартных потенциалов представлены в виде диаграмм Латимера (разд. 6.8) и расположены по блокам периодической системы в порядке *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы. Ненадежные данные, а также частицы, существование которых в растворах установлено недостоверно, приведены в скобках. Большинство данных вместе с некоторыми исправлениями взято из [Standard potentials in aqueous solution, eds. A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Marcel Dekker, New York, 1985]. Данные для актинидов приводятся из [Химия актиноидов/ Под ред. Каца Дж., Сиборга Г., Морсса Л. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 3 — 1999]. Данные для $[Ru(bipy)_3]^{3+}$ приводятся из [*Durham B., Walsh J. L., Carter C. L., Meyer T. J.*, Inorg. Chem., **19**, 860 (1980)]. Потенциалы для углеродсодержащих частиц и некоторых *d*-элементов взяты из [*Bratsch S. G.*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **18**, 1 (1989)]. Данные по стандартным потенциалам неустойчивых радикальных частиц см. в [*Stanbury D. M.*, Adv. Inorg. Chem., **33**, 69 (1989)]. Изредка в литературе потенциалы приводятся по отношению к стандартному каломельному электроду (SCE) и их можно привести к шкале H^+/H_2, прибавляя к их величинам 0,2412 В. Подробное описание других электродов сравнения см. в [*Ives D. J. G., Janz G. J.*, Reference electrodes. Academic Press, New York, 1961].

s-Блок · Группа 1/I

Кислая среда

+1 → 0

$H^+ \xrightarrow{0} H_2$

$Li^+ \xrightarrow{-3{,}040} Li$

$Na^+ \xrightarrow{-2{,}714} Na$

$K^+ \xrightarrow{-2{,}936} K$

$Rb^+ \xrightarrow{-2{,}923} Rb$

$Cs^+ \xrightarrow{-3{,}026} Cs$

Щелочная среда

+1 → 0

$H_2O \xrightarrow{-0{,}828} H_2$

s-Блок · Группа 2/II

Кислая среда

+2 → 0

$Be^{2+} \xrightarrow{-1{,}97} Be$

$Mg^{2+} \xrightarrow{-2{,}356} Mg$

$Ca^{2+} \xrightarrow{-2{,}87} Ca$

$Sr^{2+} \xrightarrow{-2{,}90} Sr$

$Ba^{2+} \xrightarrow{-2{,}91} Ba$

$Ra^{2+} \xrightarrow{-2{,}916} Ra$

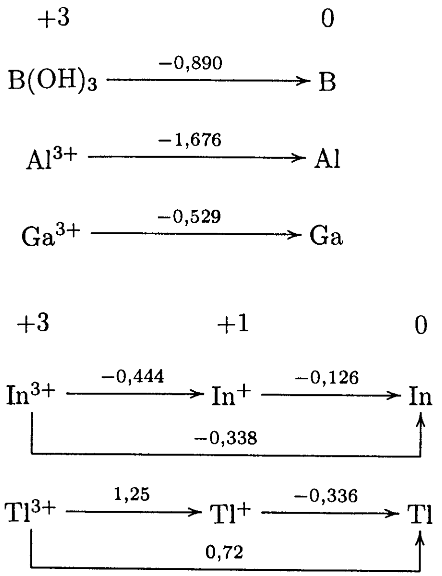
Щелочная среда

+2 → 0

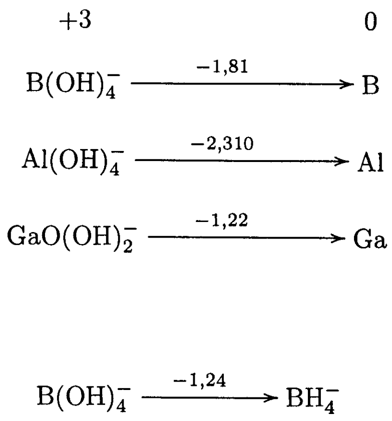
$Mg(OH)_2 \xrightarrow{-2{,}687} Mg$

p-Блок · Группа 13/III

Кислая среда

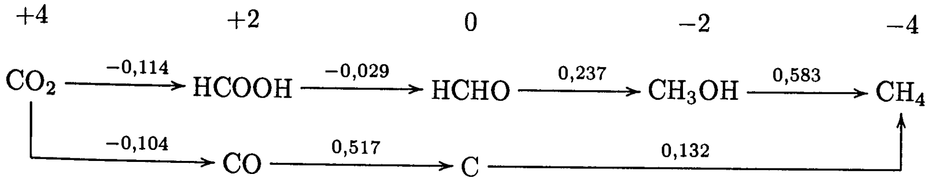


Щелочная среда

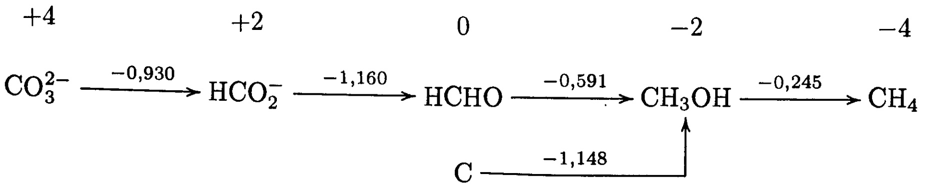


p-Блок · Группа 14/IV

Кислая среда

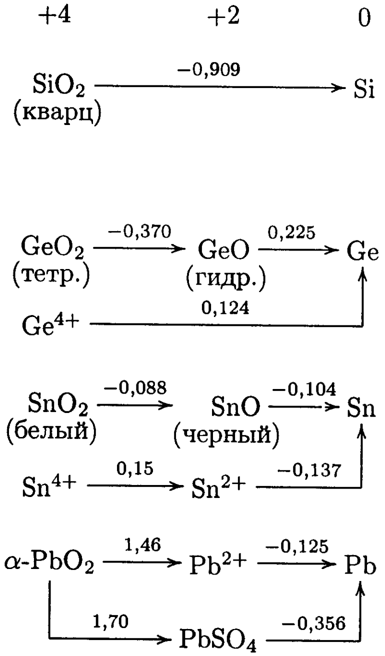


Щелочная среда

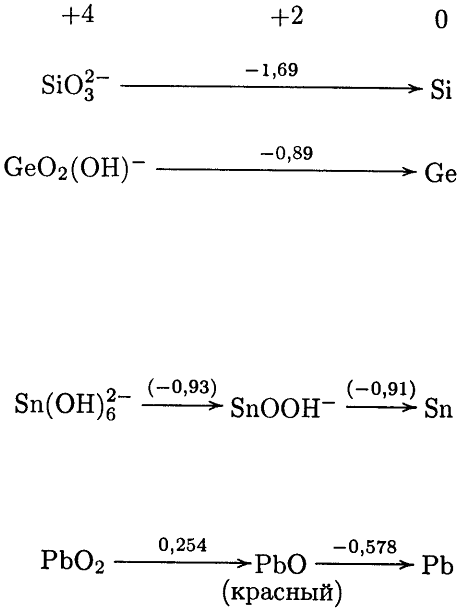


p-Блок · Группа 14/IV (продолжение)

Кислая среда

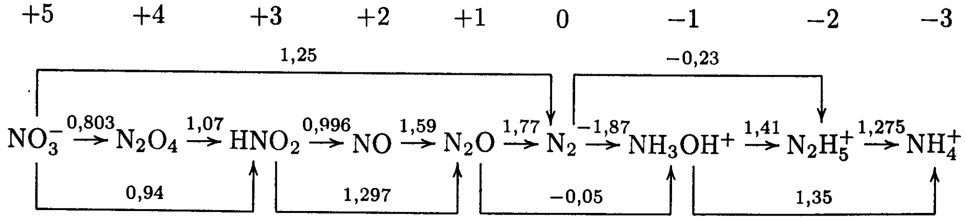


Щелочная среда

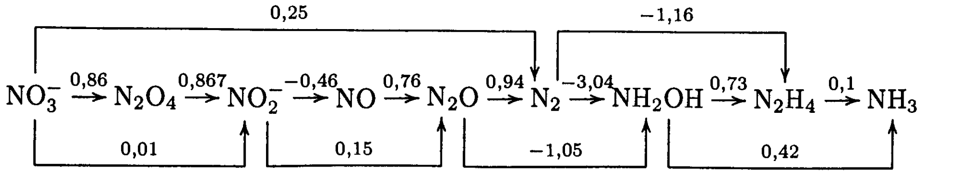


p-Блок · Группа 15/V

Кислая среда

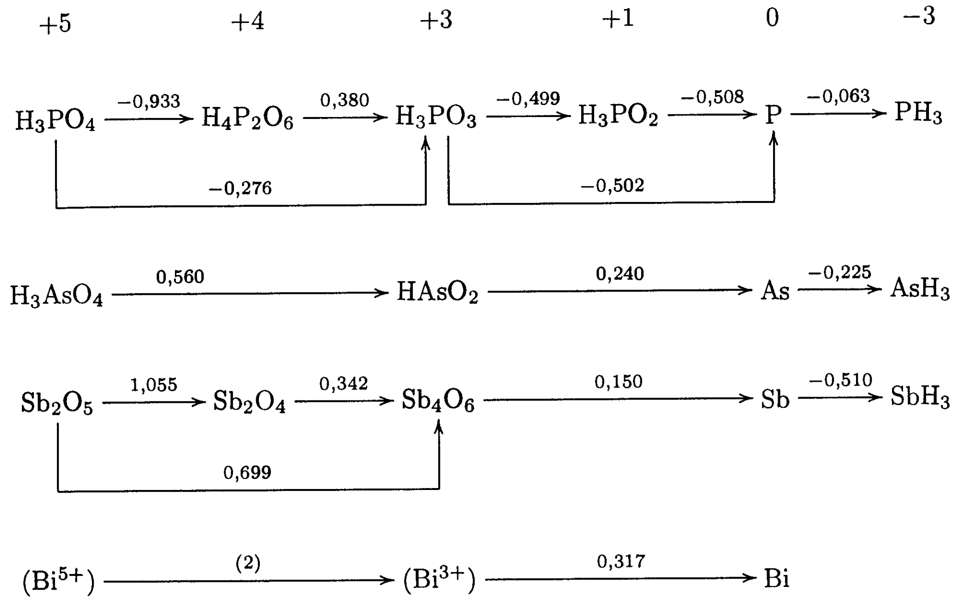


Щелочная среда

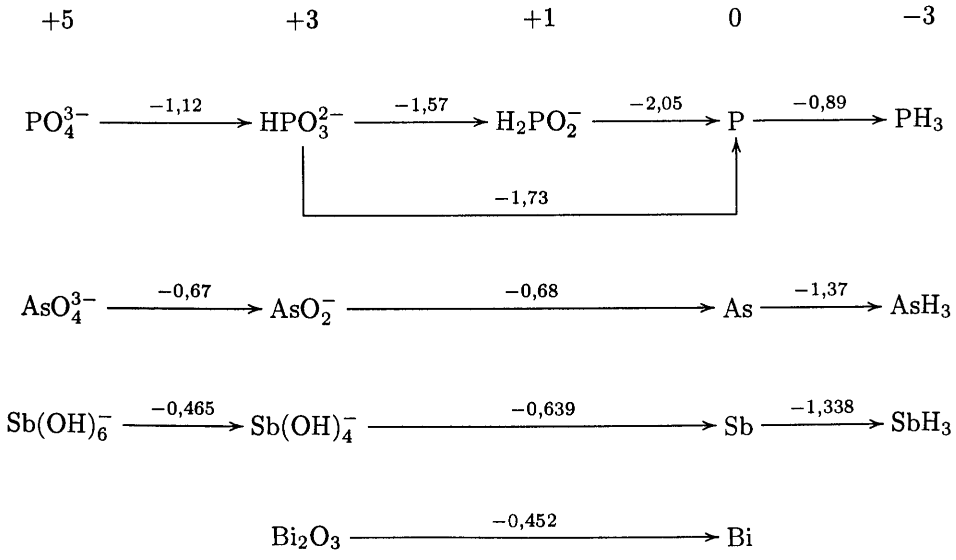


p-Блок · Группа 15/V (продолжение)

Кислая среда

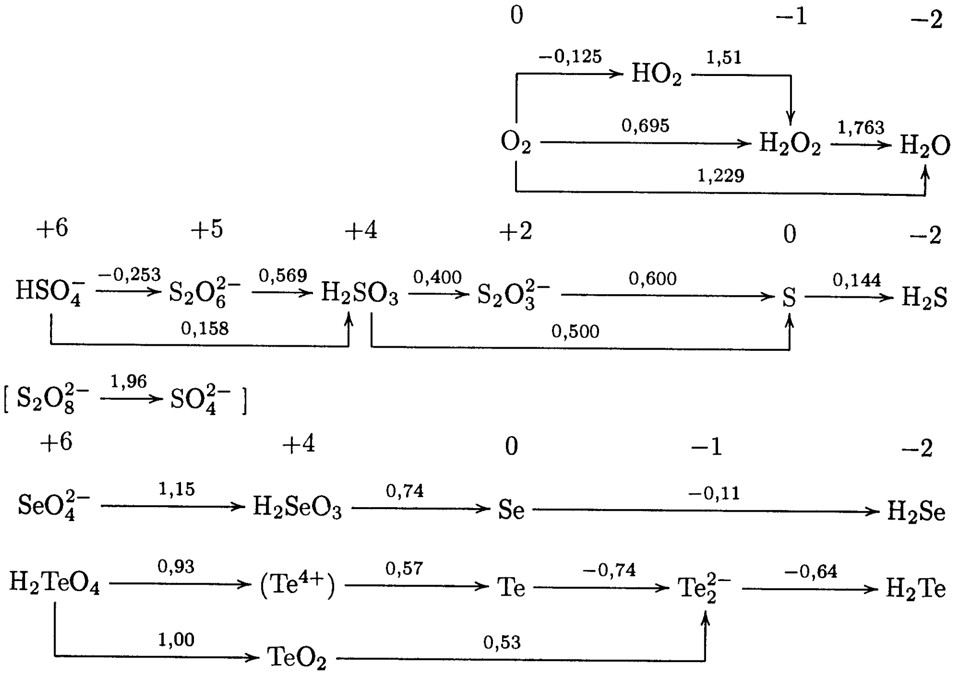


Щелочная среда

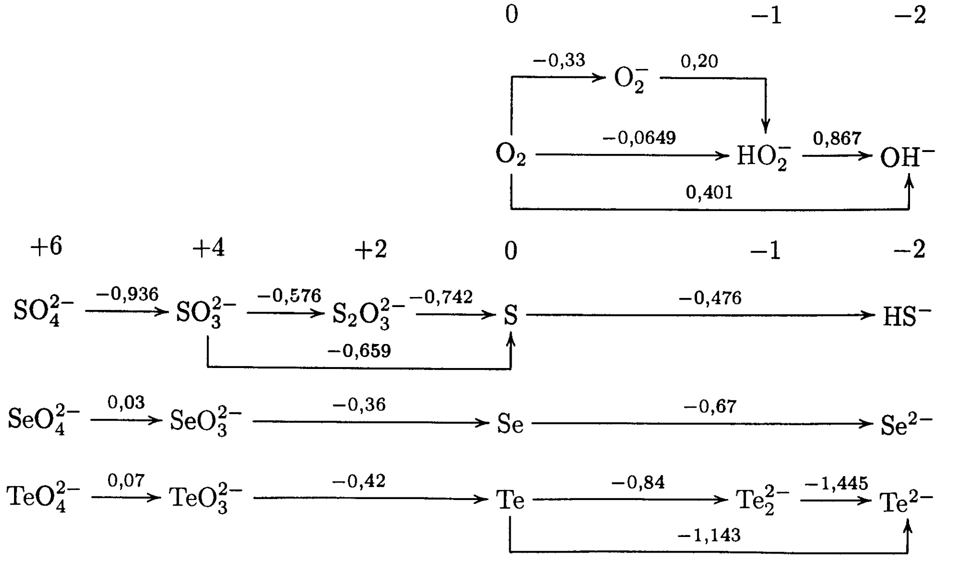


p-Блок · Группа 16/VI

Кислая среда

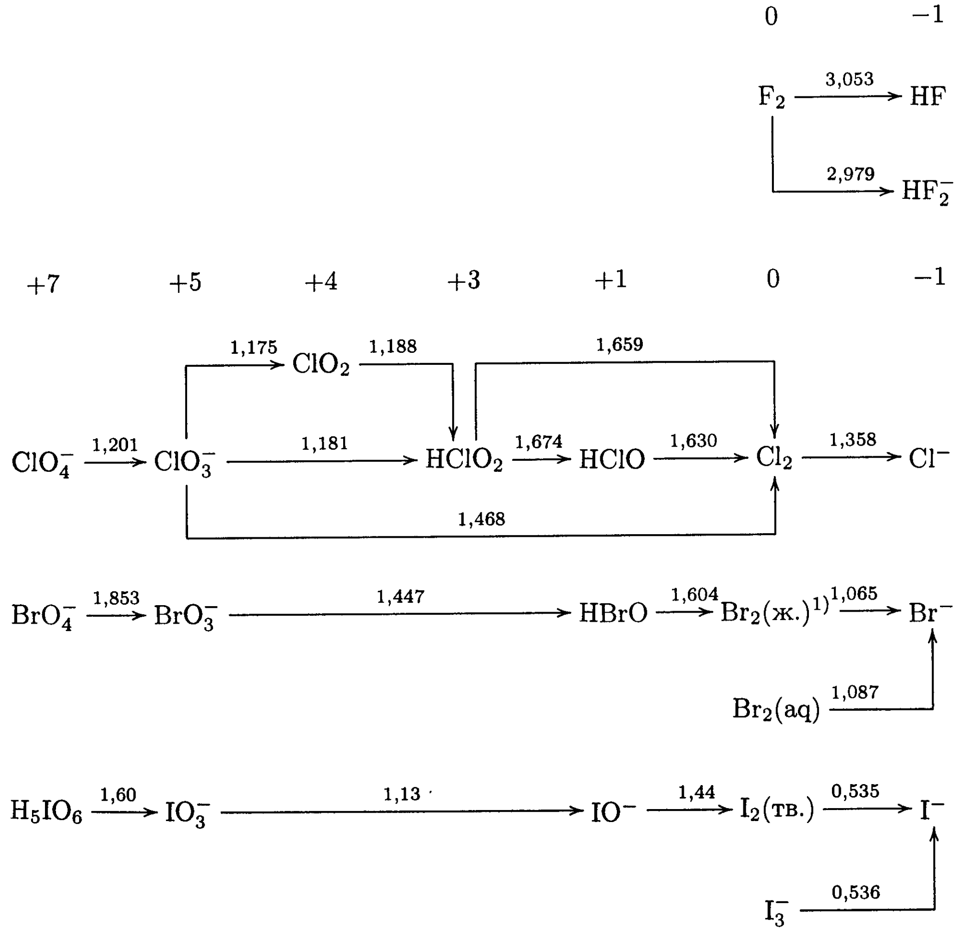


Щелочная среда



p-Блок · Группа 17/VII

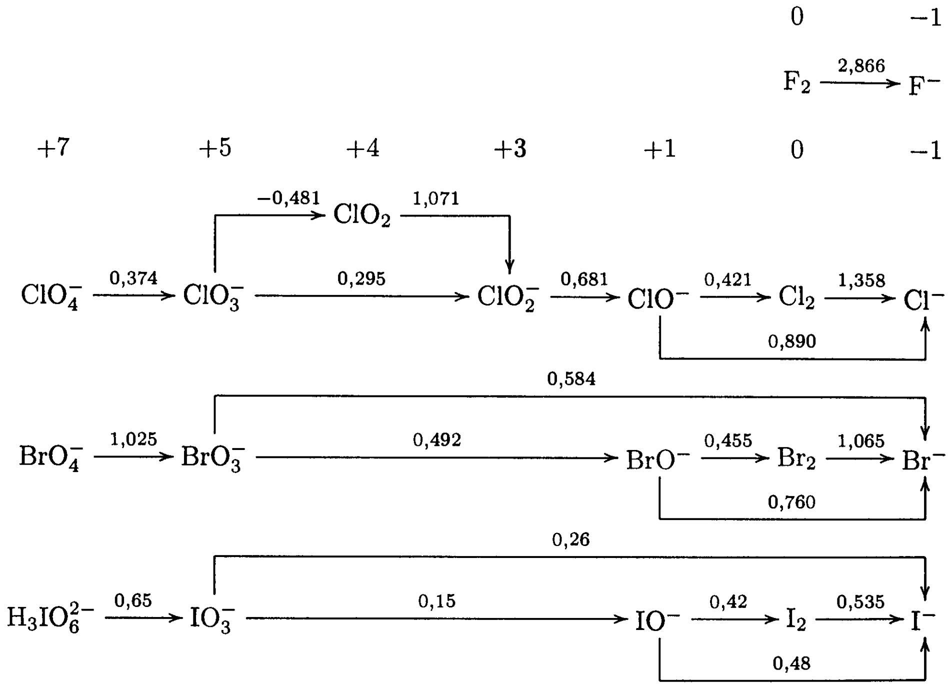
Кислая среда



[1] При комнатной температуре бром недостаточно хорошо растворим в воде, чтобы его активность в растворе была равна единице. Следовательно, во всех практических вычислениях необходимо использовать величину для насыщенного раствора в контакте с Br_2(ж.).

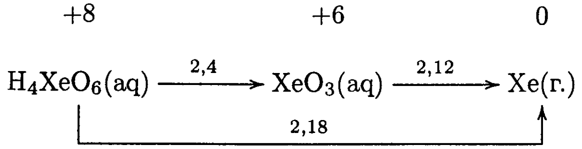
p-Блок · Группа 17/VII (продолжение)

Щелочная среда

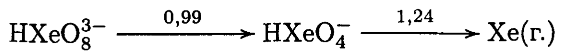


p-Блок · Группа 18/VIII

Кислая среда



Щелочная среда



d-Блок · Группа 3

Кислая среда

+3 0

$$Sc^{3+} \xrightarrow{-2{,}03} Sc$$

+3 0

$$ScF^{2+} \xrightarrow{-2{,}16} Sc$$

$$ScF_3(aq) \xrightarrow{-2{,}37} Sc$$

$$Y^{3+} \xrightarrow{-2{,}37} Y$$

$$La^{3+} \xrightarrow{-2{,}38} La$$

Щелочная среда

+3 0

$$Sc(OH)_3 \xrightarrow{-2{,}60} Sc$$

d-Блок · Группа 4

Кислая среда

+4 +3 +2 0

$$TiO^{2+} \xrightarrow{0{,}1} Ti^{3+} \xrightarrow{-0{,}37} Ti^{2+} \xrightarrow{-1{,}63} Ti$$

$$TiO^{2+} \xrightarrow{-0{,}86} Ti$$

$$Ti^{3+} \xrightarrow{-1{,}21} Ti$$

$$TiO_2 \xrightarrow{-0{,}56} Ti_2O_3 \xrightarrow{-1{,}23} TiO \xrightarrow{-1{,}31} Ti$$

$$Zr^{4+} \xrightarrow{-1{,}55} Zr$$

$$Hf^{4+} \xrightarrow{-1{,}70} Hf$$

Щелочная среда

+4 +3 +2 0

$$TiO_2 \xrightarrow{-1{,}38} Ti_2O_3 \xrightarrow{-1{,}95} TiO \xrightarrow{-2{,}13} Ti$$

d-Блок · Группа 5

Кислая среда

+5 +4 +3 +2 0

$$VO_2^{+} \xrightarrow{1{,}000} VO^{2+} \xrightarrow{0{,}337} V^{3+} \xrightarrow{-0{,}255} V^{2+} \xrightarrow{-1{,}13} V$$

$$VO_2^{+} \xrightarrow{0{,}668} V^{3+}$$

Слабокислая среда, pH около 3,0–3,5

$$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \xrightarrow{0{,}723} VOOH^{+} \xrightarrow{0{,}481} VOH^{2+} \xrightarrow{-0{,}082} V^{2+} \xrightarrow{-1{,}13} V$$

$$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \xrightarrow{-0{,}227} V$$

$$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \xrightarrow{0{,}602} VOH^{2+}$$

$$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \xrightarrow{0{,}374} V^{2+}$$

Щелочная среда

$$VO_4^{3-} \xrightarrow{2{,}19} HV_2O_5^{-} \xrightarrow{0{,}542} V_2O_3 \xrightarrow{-0{,}486} VO \xrightarrow{-0{,}820} V$$

$$VO_4^{3-} \xrightarrow{0{,}120} V$$

$$VO_4^{3-} \xrightarrow{1{,}366} V_2O_3$$

$$VO_4^{3-} \xrightarrow{0{,}749} VO$$

Кислая среда

+5 +3 0

$$Nb_2O_5 \xrightarrow{-0{,}1} Nb^{3+} \xrightarrow{-1{,}1} Nb$$

$$Nb_2O_5 \xrightarrow{-0{,}65} Nb$$

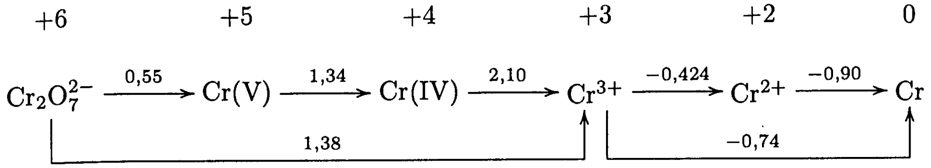
+5 0

$$Ta_2O_5 \xrightarrow{-0{,}81} Ta$$

$$TaF_7^{2-} \xrightarrow{-0{,}45} Ta$$

d-Блок · Группа 6

Кислая среда



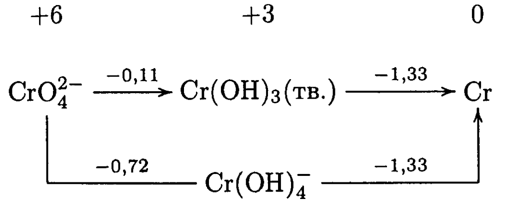
Нейтральная среда

+3 +2

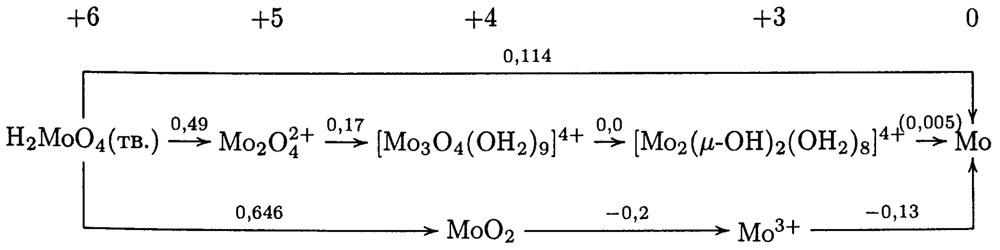
$$[Cr(CN)_6]^{3-} \xrightarrow{-1,143} [Cr(CN)_6]^{4-}$$

$$[Cr(edta)(OH_2)]^{-} \xrightarrow{-0,99} [Cr(edta)(OH_2)]^{2-}$$

Щелочная среда



Кислая среда



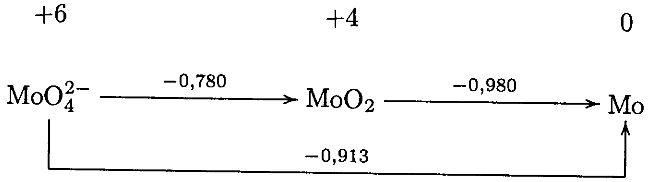
$$[MoCl_5O]^{2-} \xrightarrow{-0,38} [MoCl_5(OH_2)]^{2-}$$

Нейтральная среда

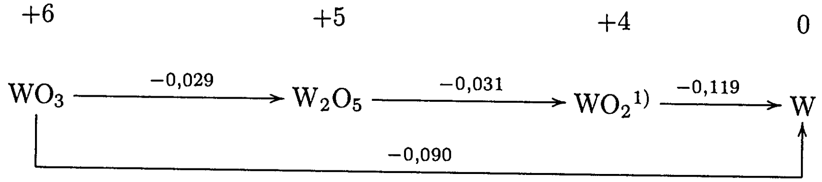
$$[Mo(CN)_8]^{3-} \xrightarrow{0,725} [Mo(CN)_8]^{4-}$$

d-Блок · Группа 6 (продолжение)

Щелочная среда



Кислая среда



$$[CoW_{12}O_{40}]^{6-} \xrightarrow{-0,046} [H_2CoW_{12}O_{40}]^{6-}$$

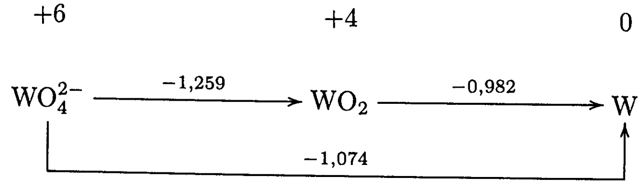
$$[PW_{12}O_{40}]^{3-} \xrightarrow{0,22} [PW_{12}O_{40}]^{4-}$$

Нейтральная среда

+5 +4

$$W(CN)_8^{3-} \xrightarrow{0,457} W(CN)_8^{4-}$$

Щелочная среда

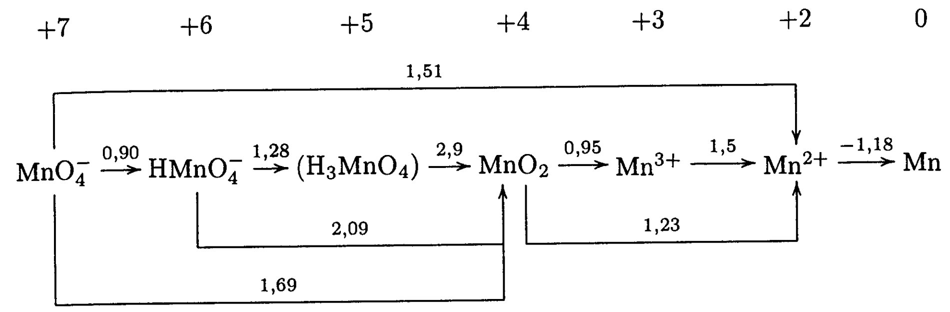


$$[W(CN)_4(OH)_4]^{2-} \xrightarrow{-0,702} [W(CN)_4(OH)_4]^{4-}$$

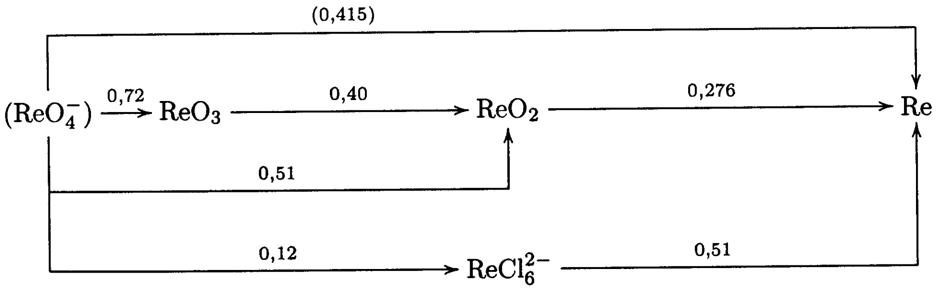
1) Вероятно, $[W_3(\mu_3\text{-}O)(\mu\text{-}O)_3(OH_2)_9]^{4+}$. См. [*Gosh S. P., Gould E. S.*, Inorg. Chem., **30**, 3662 (1991)].

d-Блок · Группа 7

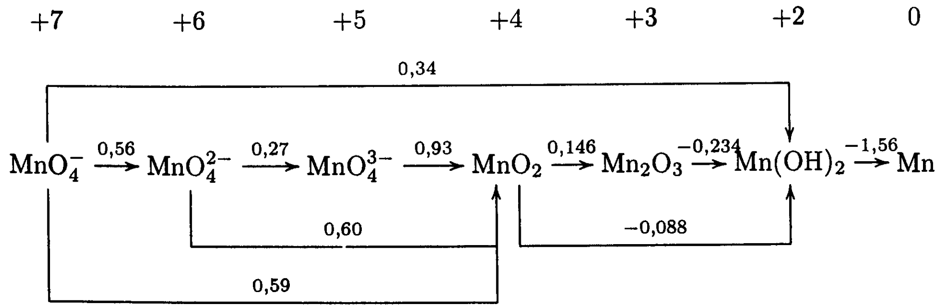
Кислая среда

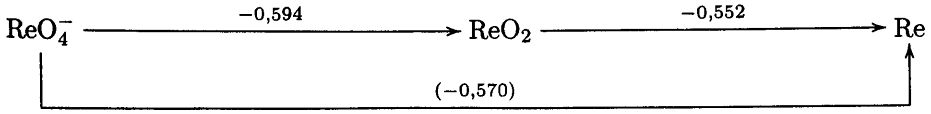


$$TcO_4^- \xrightarrow{(0,74)} TcO_2 \xrightarrow{(0,28)} Tc$$



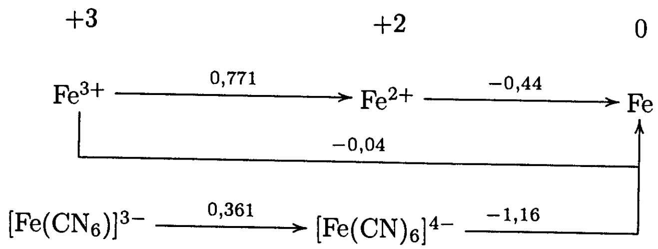
Щелочная среда





d-Блок · Группа 8

Кислая среда



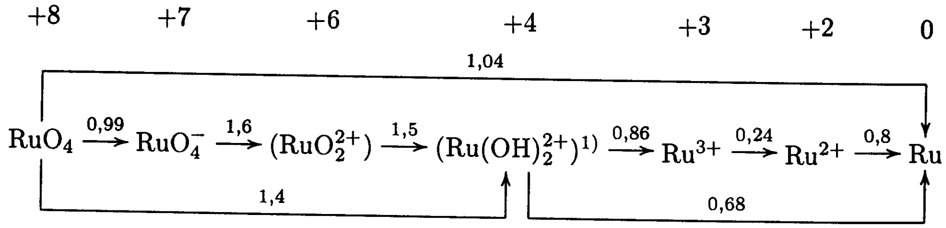
Щелочная среда

+6 +3 +2 0

$$FeO_4^{2-} \xrightarrow{0,81} Fe_2O_3 \xrightarrow{-0,86} Fe(OH)_2 \xrightarrow{-0,89} Fe$$

$$[Fe(ox)_3]^{3-} \xrightarrow{0,005} [Fe(ox)_3]^{4-} \quad (\text{избыток } ox^-)$$

Кислая среда



+3 +2

$$[Ru(NH_3)_6]^{3+} \xrightarrow{0,10} [Ru(NH_3)_6]^{2+}$$

$$[Ru(CN)_6]^{3-} \xrightarrow{0,86} [Ru(CN)_6]^{4-}$$

$$[Ru(bipy)_3]^{3+} \xrightarrow{1,53} [Ru(bipy)_3]^{2+}$$

---

1) Вероятно, в реальности представляет собой $H_n[Ru_4O_6(OH_2)_{12}]^{(4+n)+}$. См. [*Patel A., Richen D. T.* Inorg. Chem., **30**, 3792 (1991)].

d-Блок · Группа 8 (продолжение)

Кислая среда

+8 +4 0

$$OsO_4(aq) \xrightarrow{1,02} OsO_2 \xrightarrow{0,65} Os$$

$$OsO_4(aq) \xrightarrow{0,834} Os$$

+4 +3

$$[OsCl_6]^{2-} \xrightarrow{0,45} [OsCl_6]^{3-}$$

$$[OsBr_6]^{2-} \xrightarrow{0,45} [OsBr_6]^{3-}$$

+3 +2

$$[Os(CN)_6]^{3-} \xrightarrow{0,634} [Os(CN)_6]^{4-}$$

$$[Os(bipy)_3]^{3+} \xrightarrow{0,885} [Os(bipy)_3]^{2+}$$

d-Блок · Группа 9

Кислая среда

+4 +3 +2 0

$$CoO_2 \xrightarrow{1,4} Co^{3+} \xrightarrow{1,92} Co^{2+} \xrightarrow{-0,282} Co$$

Щелочная среда

+4 +3 +2 0

$$CoO_2 \xrightarrow{0,7} Co(OH)_3 \xrightarrow{0,42} Co(OH)_2 \xrightarrow{-0,733} Co$$

Нейтральная среда

+3 +2

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} \xrightarrow{0,058} [Co(NH_3)_6]^{2+}$$

$$[Co(phen)_3]^{3+} \xrightarrow{0,33} [Co(phen)_3]^{2+}$$

$$[Co(ox)_3]^{3-} \xrightarrow{0,57} [Co(ox)_3]^{4-}$$

Кислая среда

+3 0

$$Rh^{3+} \xrightarrow{0,76} Rh$$

Нейтральная среда

+3 +2

$$[Rh(CN)_6]^{3-} \xrightarrow{0,9} [Rh(CN)_6]^{4-}$$

d-Блок · Группа 9 (продолжение)

Кислая среда

+4 +3 0

$$IrO_2 \xrightarrow{0,2} (Ir^{3+}) \xrightarrow{1,0} Ir$$

$$IrO_2 \xrightarrow{0,8} Ir$$

$$[IrCl_6]^{2-} \xrightarrow{0,867} [IrCl_6]^{3-} \xrightarrow{0,86} Ir$$

$$[IrBr_6]^{2-} \xrightarrow{0,805} [IrBr_6]^{3-}$$

$$[IrI_6]^{2-} \xrightarrow{0,49} [IrI_6]^{3-}$$

d-Блок · Группа 10

Кислая среда

+4 +3 +2 0

$$NiO_2 \xrightarrow{1,5} Ni^{2+} \xrightarrow{-0,257} Ni$$

Щелочная среда

$$NiO_2{}^{1)} \xrightarrow{0,7} NiOOH \xrightarrow{0,52} Ni(OH)_2 \xrightarrow{-0,72} Ni$$

Нейтральная среда

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \xrightarrow{-0,49} Ni$$

Кислая среда

+4 +2 0

$$PdO_2 \xrightarrow{1,194} Pd^{2+} \xrightarrow{0,915} Pd$$

$$[PdCl_6]^{2-} \xrightarrow{1,47} [PdCl_4]^{2-} \xrightarrow{0,60} Pd$$

$$[PdBr_4]^{2-} \xrightarrow{0,49} Pd$$

1) Формула точно не установлена.

d-Блок · Группа 10 (продолжение)

Щелочная среда

+4 +2 0

$$PdO_2 \xrightarrow{1,47} PdO \xrightarrow{0,897} Pd$$

Кислая среда

$$PtO_2(\text{тв.}) \xrightarrow{1,01} PtO(\text{тв.}) \xrightarrow{0,98} Pt$$

$$[PtCl_6]^{2-} \xrightarrow{0,726} [PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{0,758} Pt$$

$$[PtBr_6]^{2-} \xrightarrow{0,631} [PtBr_4]^{2-} \xrightarrow{0,698} Pt$$

$$[PtI_6]^{2-} \xrightarrow{0,329} [PtI_4]^{2-} \xrightarrow{0,40} Pt$$

d-Блок · Группа 11

Кислая среда

+2 +1 0

$$Cu^{2+} \xrightarrow{0,159} Cu^{+} \xrightarrow{0,520} Cu$$

$$Cu^{2+} \xrightarrow{0,340} Cu$$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \xrightarrow{0,10} [Cu(NH_3)_2]^{+} \xrightarrow{-0,10} Cu$$

$$Cu^{2+} \xrightarrow{1,12} [Cu(CN)_2]^{-} \xrightarrow{-0,44} Cu$$

Щелочная среда

$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{0,14} Cu_2O \xrightarrow{-1,36} Cu$$

d-Блок · Группа 11 (продолжение)

Кислая среда

+3 +2 +1 0

$$Ag_2O_3 \xrightarrow{1,715} AgO \xrightarrow{1,802} Ag^{+} \xrightarrow{0,799} Ag$$

$$Ag_2O_3 \xrightarrow{1,756} Ag^{+}$$

Щелочная среда

$$Ag_2O_3 \xrightarrow{0,887} AgO \xrightarrow{0,602} Ag_2O \xrightarrow{0,343} Ag$$

$$[Ag(NH_3)_2]^{+} \xrightarrow{0,373} Ag$$

$$[Ag(CN)_2]^{-} \xrightarrow{-0,31} Ag$$

Кислая среда

+3 +1 0

$$Au_2O_3 \xrightarrow{1,20} Au^{+} \xrightarrow{1,69} Au$$

$$Au_2O_3 \xrightarrow{1,36} Au$$

$$[AuCl_4]^{-} \xrightarrow{0,926} [AuCl_2]^{-} \xrightarrow{1,154} Au$$

$$[AuCl_4]^{-} \xrightarrow{1,002} Au$$

$$[AuBr_4]^{-} \xrightarrow{0,802} [AuBr_2]^{-} \xrightarrow{0,960} Au$$

$$[AuBr_4]^{-} \xrightarrow{0,854} Au$$

$$[AuI_4]^{-} \xrightarrow{0,55} [AuI_2]^{-} \xrightarrow{0,578} Au$$

$$[AuI_4]^{-} \xrightarrow{0,56} Au$$

$$[Au(SCN)_4]^{-} \xrightarrow{0,623} [Au(SCN)_2]^{-} \xrightarrow{0,0662} Au$$

$$[Au(SCN)_4]^{-} \xrightarrow{0,636} Au$$

$$[Au(CN)_2]^{-} \xrightarrow{-0,595} Au$$

d-Блок · Группа 12

Кислая среда

+2 → 0

$Zn^{2+} \xrightarrow{-0,762} Zn$

Щелочная среда

$[Zn(OH)_4]^{2-} \xrightarrow{-1,199} Zn$

$Zn(OH)_2 \xrightarrow{-1,246} Zn$

Кислая среда

$Cd^{2+} \xrightarrow{-0,402} Cd$

Щелочная среда

$Cd(OH)_2(\text{тв.}) \xrightarrow{-0,824} Cd$

Кислая среда

+2, +1, 0

$Hg^{2+} \xrightarrow{0,9110} Hg_2^{2+} \xrightarrow{0,796} Hg$

$Hg^{2+} \xrightarrow{0,854} Hg$

$Hg_2Cl_2 \xrightarrow{0,268} Hg$

Щелочная среда

$HgO \xrightarrow{0,0977} Hg$

f-Блок · Лантаниды

Кислая среда

+4, +3, +2, 0

$La^{3+} \xrightarrow{-2,38} La$

$Ce^{4+} \xrightarrow{1,76} Ce^{3+} \xrightarrow{-2,34} Ce$

$Pr^{4+} \xrightarrow{3,2} Pr^{3+} \xrightarrow{-2,35} Pr$

$Nd^{3+} \xrightarrow{-2,6} Nd^{2+} \xrightarrow{-2,2} Nd$; $Nd^{3+} \xrightarrow{-2,32} Nd$

$Pm^{3+} \xrightarrow{-2,29} Pm$

$Sm^{3+} \xrightarrow{-1,55} Sm^{2+} \xrightarrow{-2,67} Sm$; $Sm^{3+} \xrightarrow{-2,30} Sm$

$Eu^{3+} \xrightarrow{-0,35} Eu^{2+} \xrightarrow{-2,80} Eu$; $Eu^{3+} \xrightarrow{-1,99} Eu$

$Gd^{3+} \xrightarrow{-2,28} Gd$

$Tb^{4+} \xrightarrow{3,1} Tb^{3+} \xrightarrow{-2,31} Tb$

$Dy^{3+} \xrightarrow{-2,5} Dy^{2+} \xrightarrow{-2,2} Dy$; $Dy^{3+} \xrightarrow{-2,29} Dy$

$Ho^{3+} \xrightarrow{-2,33} Ho$

$Er^{3+} \xrightarrow{-2,32} Er$

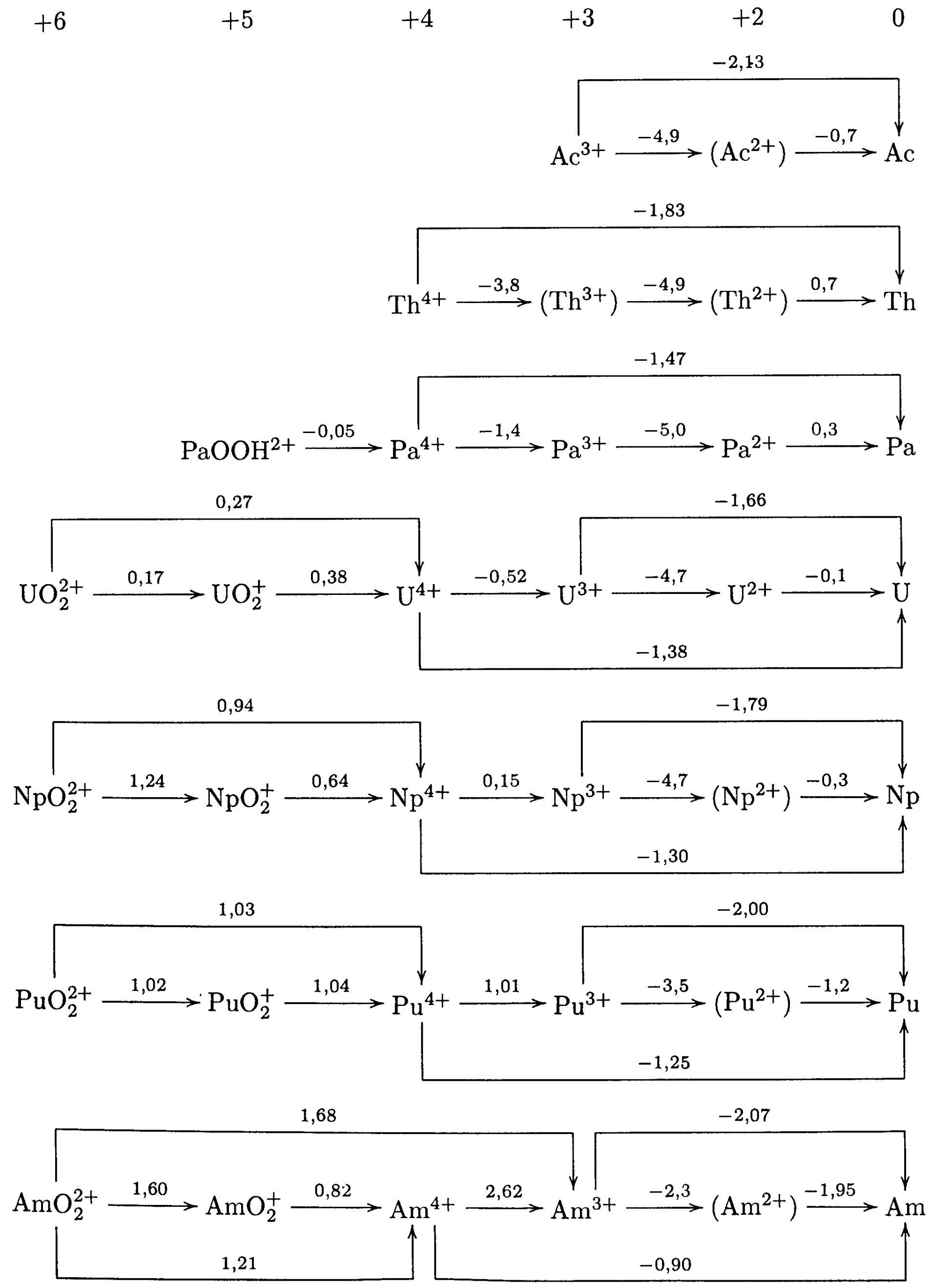
$Tm^{3+} \xrightarrow{-2,3} Tm^{2+} \xrightarrow{-2,3} Tm$; $Tm^{3+} \xrightarrow{-2,32} Tm$

$Yb^{3+} \xrightarrow{-1,05} Yb^{2+} \xrightarrow{-2,8} Yb$; $Yb^{3+} \xrightarrow{-2,22} Yb$

$Lu^{3+} \xrightarrow{-2,30} Lu$

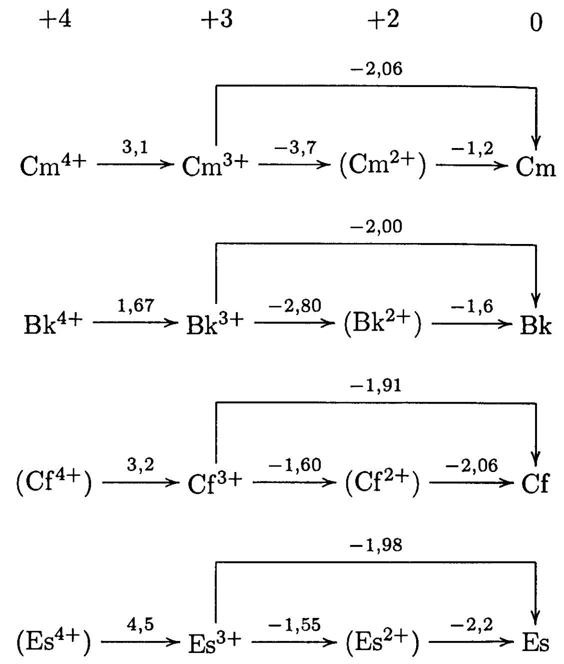
f-Блок · Актиниды

Кислая среда



f-Блок · Актиниды (продолжение)

Кислая среда



Приложение 3
ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ

Приведены таблицы характеров для наиболее часто встречающихся в неорганической химии точечных групп симметрии. Каждая из них обозначена символом по *системе Шенфлиса* (например, C_{3v}). Точечные группы, относящиеся к кристаллографическим точечным группам, обозначены также символом по *международной системе* (системе Германа–Могена; например, $2/m$). В последнем случае число n обозначает ось n-го порядка, а буква m — плоскость зеркального отражения. Косая черта означает, что плоскость зеркального отражения расположена перпендикулярно оси симметрии. Черта над обозначением оси означает, что это инверсионная ось. Справа в таблицах показаны типы симметрии p- и d-орбиталей. Так, в группе C_{2v} p_x-орбиталь (расположена вдоль оси x) имеет симметрию типа B_1. Функции x, y, z также описывают преобразования трансляций и электрического дипольного момента. Наборы функций, отвечающие вырожденным представлениям (например, x и y, которые вместе соответствуют E в группе C_{3v}), заключены в скобки. Повороты обозначены символом R.

Группы C_1, C_s, C_i

C_1 (1)	E	$h=1$
A	1	

$C_s = C_h$ (m)	E	σ_h	$h=2$	
A′	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A″	1	−1	z, R_x, R_y	yz, zx

$C_i = S_2$ ($\bar{1}$)	E	i	$h=2$	
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, zx, yz$
A_u	1	−1	x, y, z	

Группы C_n

C_2 (2)	E	C_2	$h=2$	
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	−1	x, y, R_x, R_y	yz, zx

C_3 (3)	E	C_3	C_3^2	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	$h=3$
A	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	ε ε^*	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}\Big\}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(yz, zx)$

C_4 (4)	E	C_4	C_2	C_4^3	$h=4$	
A	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1		x^2-y^2, xy
E	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	i −i	−1 −1	$\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}\Big\}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, zx)

Группы C_{nv}

C_{2v} ($2mm$)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	$h=4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v} $(3m)$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$	
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(zx, yz)$

C_{4v} $(4mm)$	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=8$	
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		yz
E	2	0	−2	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(zx, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$	$h=10,\quad \alpha=72°$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	zx, yz
E_2	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0		(x^2-y^2, xy)

C_{6v} $(6mm)$	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$h=12$	
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(zx, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

$C_{\infty v}$	E	C_2	$2C_\varphi$	$\infty\sigma_v$	$h=\infty$	
A_1 (Σ^+)	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2 (Σ^-)	1	1	1	−1	R_z	
E_1 (Π)	1	−2	$2\cos\varphi$	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	zx, yz
E_2 (Δ)	2	2	$2\cos 2\varphi$	0		(xy, x^2-y^2)
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		

Группы D_n

D_2 (222)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$h=4$	
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	z, R_z	xy
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y	zx
B_3	1	−1	−1	1	x, R_x	yz

D_3 (32)	E	$2C_3$	$3C_2$	$h=6$	
A_1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	z, R_z	
E	2	−1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(zx, yz)$

Группы D_{nh}

D_{2h} (mmm)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$h=8$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	zx
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h} $(\bar{6}m2)$	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h=12$	
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x,y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)

D_{4h} $(4/mmm)$	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h = 16$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$	$h = 20, \quad \alpha = 72°$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_1'	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	(x, y)	
E_2'	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0		(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	−2	$-2\cos\alpha$	$-2\cos 2\alpha$	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)
E_2''	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0	−2	$-2\cos 2\alpha$	$-2\cos\alpha$	0		

D_{6h} $(6/mmm)$	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	$h = 24$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty'$	$2C_\varphi$	i	$\infty\sigma_v$	$2S_\varphi$	$h = \infty$	
A_{1g} (Σ_g^+)	1	1	1	1	1	1		z^2, x^2+y^2
A_{1u} (Σ_u^+)	1	−1	1	−1	1	−1	z	
A_{2g} (Σ_g^-)	1	−1	1	1	−1	1	R_z	
A_{2u} (Σ_u^-)	1	1	1	−1	−1	−1		
E_{1g} (Π_g)	2	0	$2\cos\varphi$	2	0	$-2\cos\varphi$	(R_x, R_y)	(zx, yz)
E_{1u} (Π_u)	2	0	$2\cos\varphi$	−2	0	$2\cos\varphi$	(x, y)	
E_{2g} (Δ_g)	2	0	$2\cos 2\varphi$	2	0	$2\cos 2\varphi$		(xy, x^2-y^2)
E_{2u} (Δ_u)	2	0	$2\cos 2\varphi$	−2	0	$-2\cos 2\varphi$		
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		

Группы D_{nd}

$D_{2d} = V_d$ $(\bar{4}2m)$	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$	$h = 8$	
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(zx, yz)

D_{3d} $(\bar{3}m)$	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	$h = 12$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	$(x^2-y^2, xy)(zx, yz)$
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$	$h = 16$	
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)

Кубические группы

T_d ($\bar{4}3m$)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		$h = 24$
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, yz, zx)

O_h ($m3m$)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		$h = 48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	0	−1		

Икосаэдрическая группа

I	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$		$h = 60$
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
T_1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1		
G	4	−1	−1	1	0		
H	5	0	0	−1	1		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2, xy, yz, zx)$

Дополнительную информацию см. в [*Atkins P. W., Child M. S, Phillips C. S. G.* Tables for group theory. Oxford University Press, 1970].

Приложение 4
СИММЕТРИЗОВАННЫЕ ОРБИТАЛИ

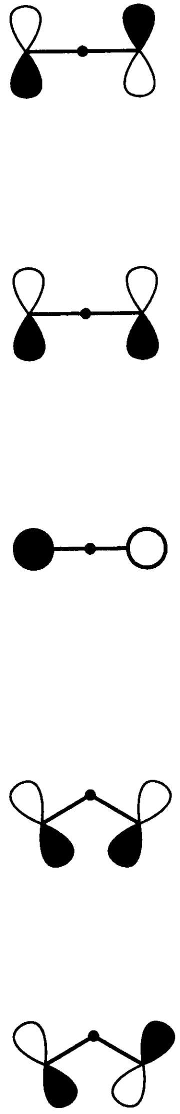
В табл. П4.1 приведены классы симметрии s-, p- и d-орбиталей центрального атома в молекуле AB_n для некоторых точечных групп. В большинстве случаев ось z — главная ось молекулы; в группе C_{2v} ось x расположена перпендикулярно плоскости молекулы.

На приведенных далее диаграммах орбиталей показаны линейные комбинации атомных орбиталей периферийных атомов молекул AB_n данной точечной группы. В том случае, если приведен вид сверху, точка, обозначающая центральный атом, расположена или в плоскости страницы (для групп D), или над плоскостью (для соответствующих групп C). Различные фазы атомных орбиталей (+ или − амплитуды) обозначены цветом. Если существует большая разница в величинах вкладов различных орбиталей в данную комбинацию, атомные орбитали нарисованы крупно или мелко, чтобы представить их относительный вклад в линейные комбинации. В случае вырожденных линейных комбинаций (обозначенных буквами E и T) любая линейная независимая комбинация вырожденной пары также имеет соответствующую симметрию. На практике эти различные линейные комбинации выглядят так же, как приведенные здесь, однако их узлы повернуты на произвольный угол вокруг оси z. Молекулярные орбитали образуются при сочетании орбиталей центрального атома (как в табл. П4.1) с линейными комбинациями той же симметрии.

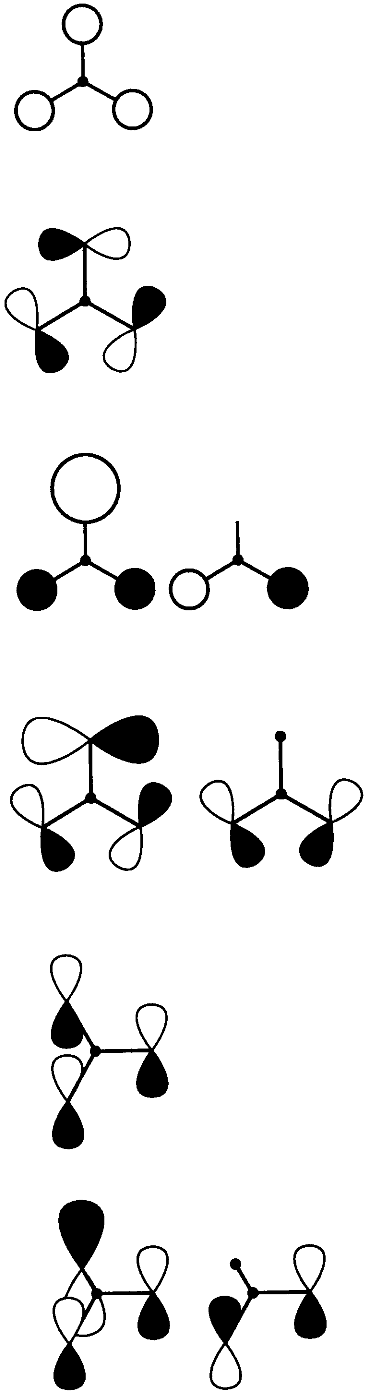
Таблица П4.1

	$D_{\infty h}$	C_{2v}	D_{3h}	C_{3v}	D_{4h}	C_{4v}	D_{5h}	C_{5v}	D_{6h}	C_{6v}	T_d	O_h
s	σ	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}
p_x	π	B_1	E'	E	E_u	E	E_1'	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_y	π	B_2	E'	E	E_u	E	E_1'	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_z	σ	A_1	A_2''	A_1	A_{2u}	A_1	A_2''	A_1	A_{2u}	A_1	T_2	T_{1u}
d_{z^2}	σ	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	E	E_g
$d_{x^2-y^2}$	δ	A_1	E'	E	B_{1g}	B_1	E_2'	E_2	E_{2g}	E_2	E	E_g
d_{xy}	δ	A_2	E'	E	B_{2g}	B_2	E_2'	E_2	E_{2g}	E_2	T_2	T_{2g}
d_{yz}	π	B_2	E''	E	E_g	E	E_1''	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}
d_{zx}	π	B_1	E''	E	E_g	E	E_1''	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}

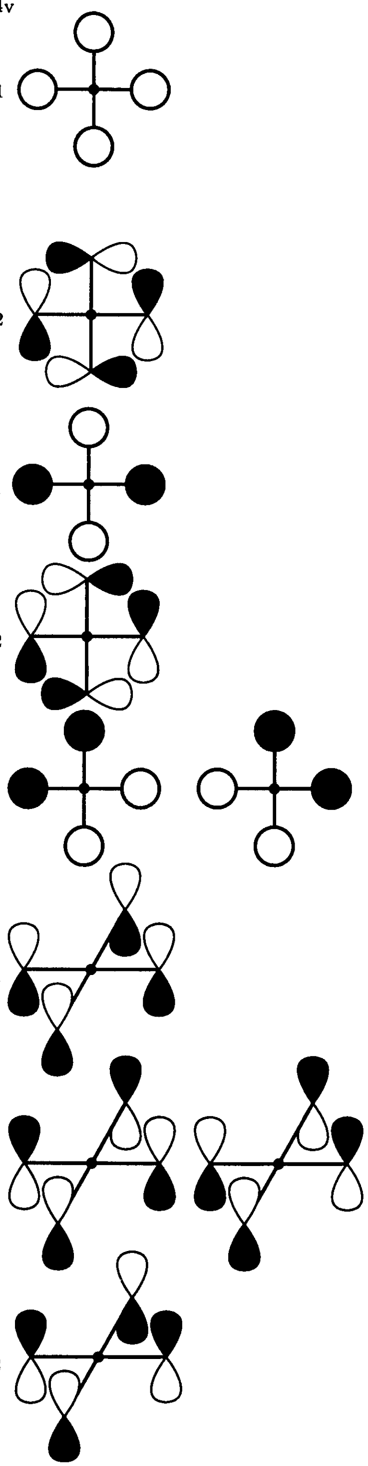
$D_{\infty h}$	C_{2v}
σ_g	A_1
π_g	A_2
π_u	B_1
σ_u	B_2
	A_1
	B_2



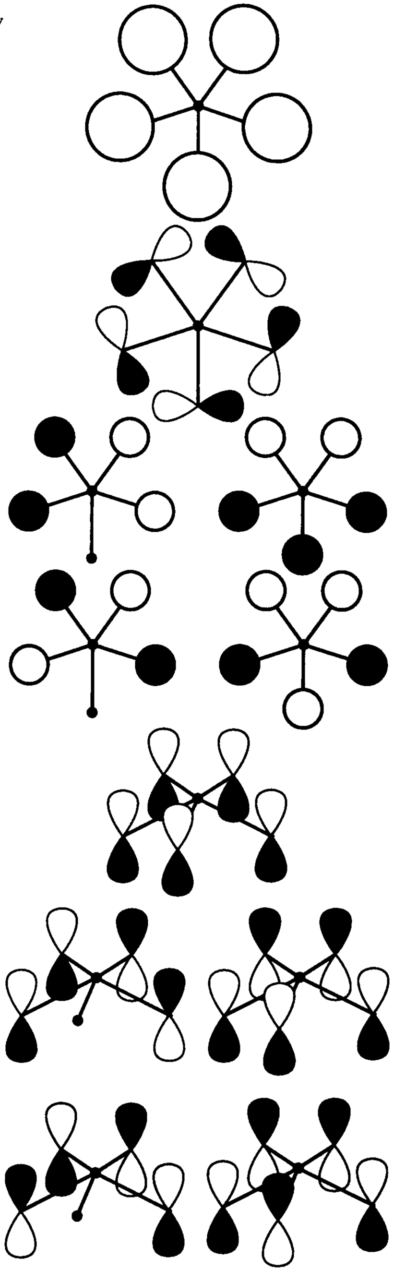
D_{3h}	C_{3v}
A_1'	A_1
A_2'	A_2
E'	E
E'	E
A_2''	A_1
E''	E



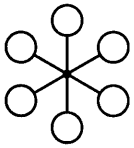
D_{4h}	C_{4v}
A_{1g}	A_1
A_{2g}	A_2
B_{1g}	B_1
B_{2g}	B_2
E_u	E
A_{2u}	A_1
E_g	E
B_{2u}	B_2

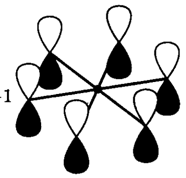


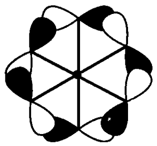
D_{5h}	C_{5v}
A_1'	A_1
A_2'	A_2
E_1'	E_1
E_2'	E_2
A_2''	A_1
E_1''	E_1
E_2''	E_2

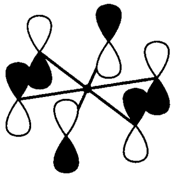


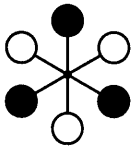
D_{6h} C_{6v}

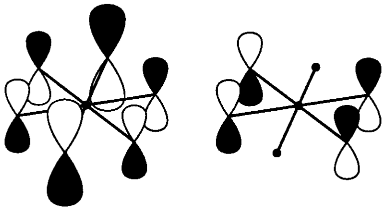
A_{1g} A_1


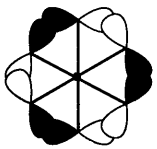
A_{2u} A_1


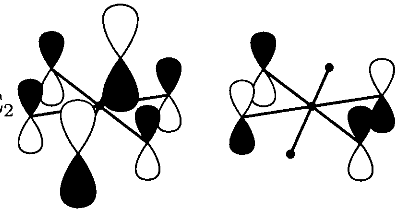
A_{2g} A_2


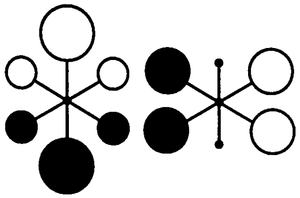
B_{2g} B_1


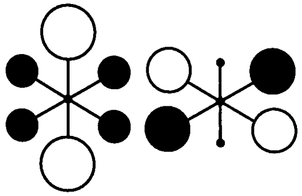
B_{1u} B_1


E_{1g} E_1


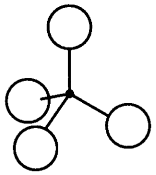
B_{2u} B_2


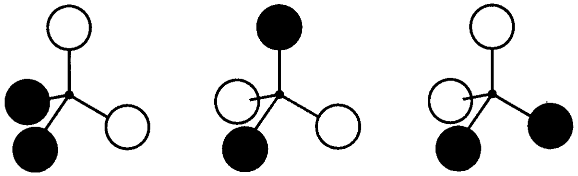
E_{2u} E_2


E_{1u} E_1


E_{2g} E_2


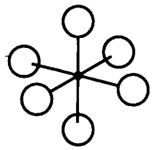
T_d

A_1


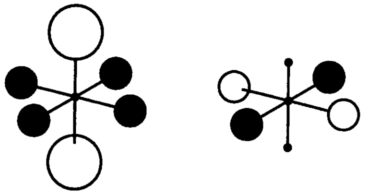
T_2


O_h

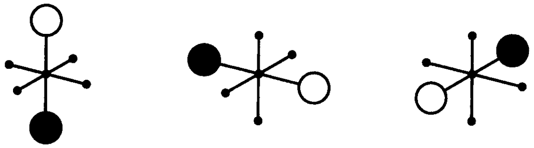
A_{1g}



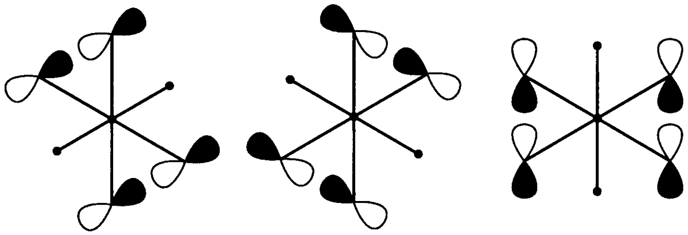
E_g



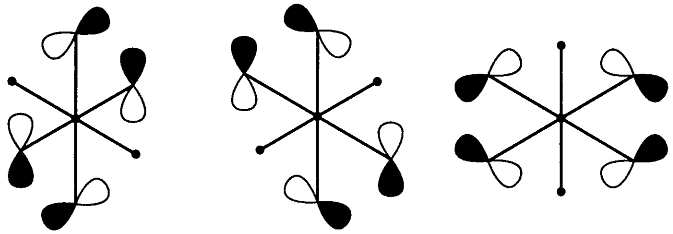
T_{1u}



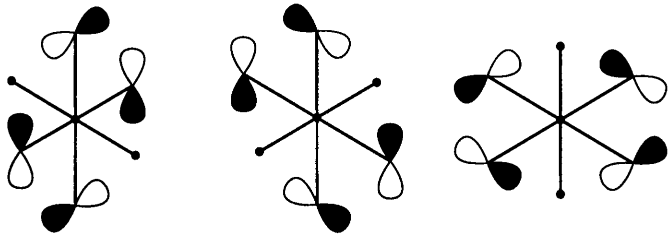
T_{1u}



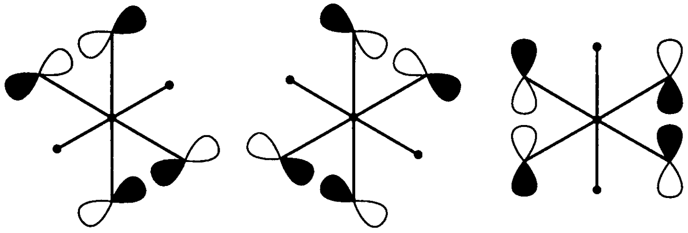
T_{2g}



T_{1g}



T_{2u}

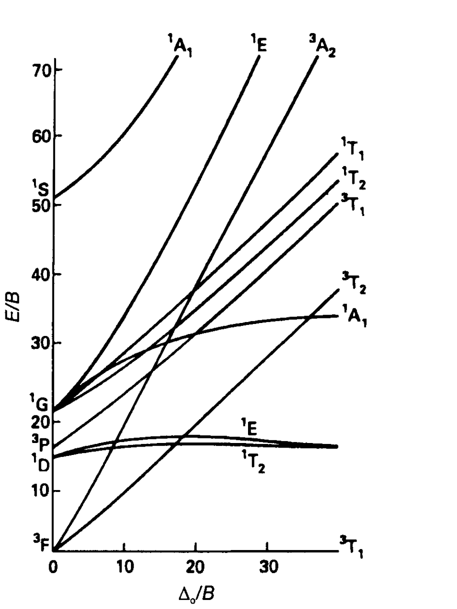


Приложение 5 ДИАГРАММЫ ТАНАБЕ–СУГАНО

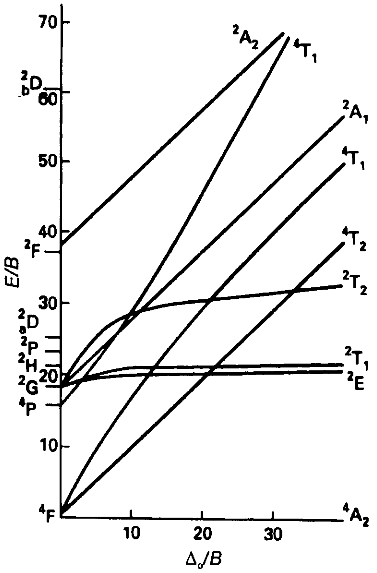
В этом приложении собраны диаграммы Танабе–Сугано для октаэдрических комплексов с электронными конфигурациями от d^2 до d^8. Диаграммы, описанные в разд. 13.3, показывают зависимость энергии термов от силы поля лигандов. Энергии термов E выражены в виде отношения E/B, где B — параметр Рака, а параметр расщепления полем лигандов выражен как отношение Δ_o/B. Термы различной мультиплетности приведены на одной диаграмме; при этом параметр C выбирается особым образом и указан на каждой диаграмме. Энергию терма всегда отсчитывают от самого низкого по энергии терма, поэтому для конфигураций $d^4 - d^8$ при замене высокоспинового терма низкоспиновым при достаточно сильном поле лигандов на диаграммах появляется излом. Более того, правило непересечения требует, чтобы термы одинаковой симметрии смешивались, а не пересекались; именно из-за этого смешения в ряде случаев прямые линии превращаются в кривые. Обозначения термов соответствуют точечной группе O_h.

Такие диаграммы были впервые представлены в работе [*Tanabe Y.*, *Sugano S.*, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 753 (1954)]. Их можно использовать для определения параметров Δ_o и B из экспериментальных значений энергий наблюдаемых переходов. И наоборот, если параметры поля лигандов известны, можно предсказать переходы поля лигандов.

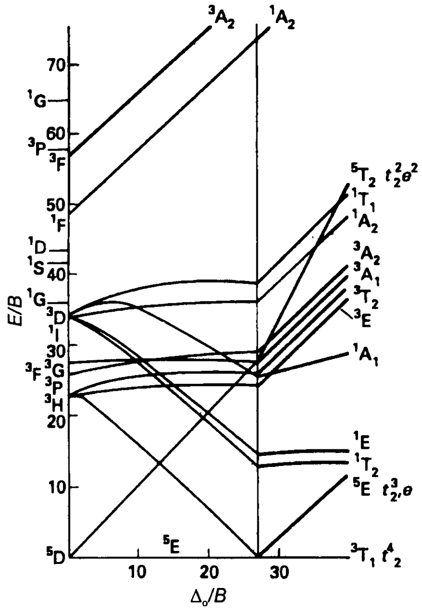
1. d^2, $C = 4{,}42B$



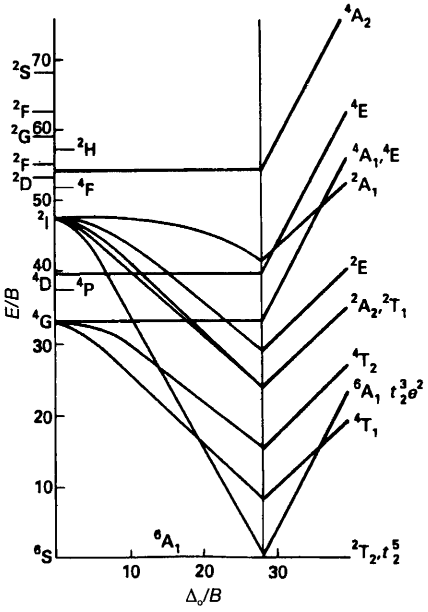
2. d^3, $C = 4{,}5B$



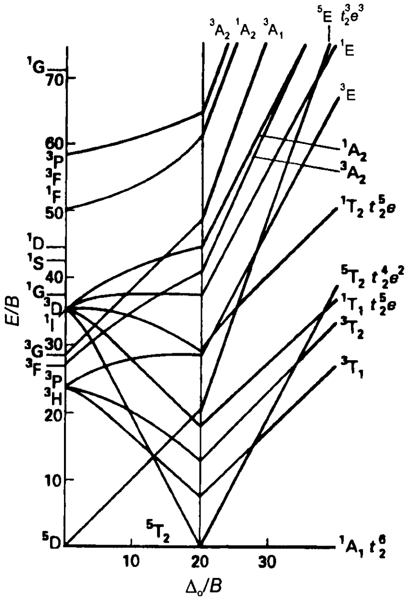
3. d^4, $C = 4{,}61B$



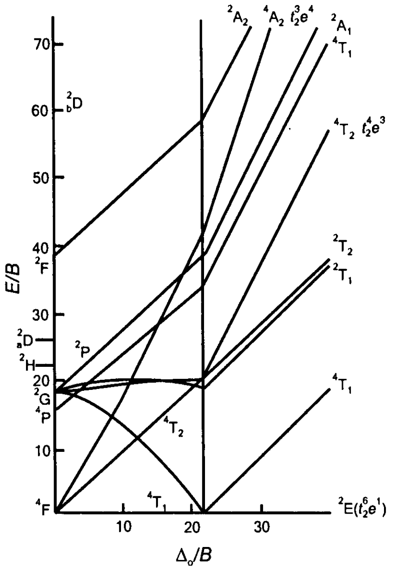
4. d^5, $C = 4{,}477B$



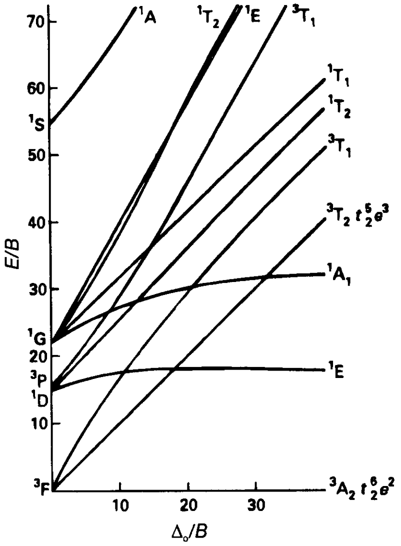
5. d^6, $C = 4{,}8B$



6. d^7, $C = 4{,}633B$



7. d^8, $C = 4{,}709B$



ОТВЕТЫ

ГЛАВА 1

Вопросы

1.1 $^{80}_{35}\mathrm{Br} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{81}_{35}\mathrm{Br} + \gamma$.

1.2 $3p$.

1.3 Дополнительный p-электрон размещается на другой (p) орбитали, поэтому испытывает меньшее отталкивание и в меньшей степени экранирует ядро.

1.4 Ni: $[\mathrm{Ar}]3d^8 4s^2$, Ni^{2+}: $[\mathrm{Ar}]3d^8$.

1.5 При движении вниз по группе атомный радиус увеличивается, а первая энергия ионизации обычно уменьшается.

1.6 В атоме N все p-орбитали однократно заняты, поэтому дополнительный электрон вынужден идти на наполовину заполненную орбиталь, что сопряжено с увеличением электрон-электронного отталкивания.

Упражнения

1.1 а) $^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} + \gamma$; б) $^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{13}_{7}\mathrm{N} + \gamma$; в) $^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{3}_{1}\mathrm{H}$.

1.2 $^{22}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow {}^{25}_{12}\mathrm{Mg} + \mathrm{n}$.

1.3 Проконтролируйте себя, заглянув на форзац.

1.4 0,25.

1.5 −13,2 эВ.

1.6 От 0 до $n-1$.

1.7 n^2.

1.8 См. рис. 1.9 — 1.14.

1.9 См. табл. 1.6. и обсуждение на с. 50–52 (т. 1).

1.10 Из табл. 1.6 видно, что Sr > Ba < Ra. Ra проявляет аномальные свойства, так как его $Z_{\text{эфф}}$ выше благодаря лантанидному сжатию.

1.11 Аномально высокое значение для Cr связано с устойчивостью наполовину заполненной d-оболочки.

1.12 а) $[\mathrm{He}]2s^2 2p^2$; б) $[\mathrm{He}]2s^2 2p^5$; в) $[\mathrm{Ar}]4s^2$; г) $[\mathrm{Ar}]3d^{10}$; д) $[\mathrm{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2 3p^3$; е) $[\mathrm{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$.

1.13 а) $[\mathrm{Ar}]3d^{10}s^2$; б) $[\mathrm{Ar}]3d^2$; в) $[\mathrm{Ar}]3d^5$; г) $[\mathrm{Ar}]3d^4$; д) $[\mathrm{Ar}]3d^6$; е) $[\mathrm{Ar}]$; ж) $[\mathrm{Ar}]3d^{10}4s^1$; з) $[\mathrm{Xe}]4f^7$.

1.14 а) $[\mathrm{Xe}]4f^{14}5d^4 6s^2$; б) $[\mathrm{Kr}]4d^6$; в) $[\mathrm{Xe}]4f^6$; г) $[\mathrm{Xe}]4f^7$; д) $[\mathrm{Ar}]$; е) $[\mathrm{Kr}]4d^2$.

1.15 а) I_1 увеличивается при движении вдоль периода, кроме понижения для S; б) E_a увеличивается, за исключением Mg (заполненная подоболочка),

P (наполовину заполненная подоболочка) и Ar (полностью заполненная оболочка).

1.16 Радиусы металлов d-блока периодов 4 и 5 очень близки из-за лантанидного сжатия.

1.17 χ монотонно увеличивается для большинства используемых шкал. Для χ_{M} аномальные значения I компенсируются таковыми для E_a.

1.18 $2s^2$ и $2p^0$.

1.19 За некоторыми исключениями, обычно связанными с наполовину и полностью заполненными подоболочками, I и χ увеличиваются, а r уменьшается при движении вдоль периода.

ГЛАВА 2

Вопросы

2.1 $r_{\text{п}} = ((3/2)^{1/2} - 1)r = 0{,}225r$.

2.2 2.

2.3 6.

2.4 6.

2.5 2421 кДж/моль

2.6 2,63 МДж/моль

2.7 T(разложения): $\mathrm{MgSO_4} < \mathrm{CaSO_4} < \mathrm{SrSO_4} < \mathrm{BaSO_4}$.

2.8 $\mathrm{NaClO_4}$.

Упражнения

2.1 Плотнейшие упаковки: а), б), г), д).

2.2 Используйте в качестве руководства рис. 2.2.

2.3 а) См. т. 1, с. 65, 68, 71–73, б) полиморфизм: алмаз и графит; политипы часто встречаются в слоистых соединениях, таких как $\mathrm{TaS_2}$.

2.4 Плотнейшая упаковка атомов W, в которой C занимает октаэдрические пустоты.

2.5 а) Структура каменной соли относится к типу (6 : 6), структура хлорида цезия — (8 : 8); б) хлорид цезия.

2.6 а) Re: КЧ 6, O: КЧ 2; б) перовскит.

2.7 Катионы: группы 1 и 2 (кроме Be); анионы: группа 17/VII и кислород.

2.8 а) 6 : 6; б) 12; в) используйте в качестве руководства рис. 2.3–2.5.

2.9 а) 8 : 8; б) 6.

2.10 а) Каждого по одному; б) каждого по четыре.

2.11 Используя рис. 2.16, имейте в виду, что периферийные атомы принадлежат еще и соседним ячейкам.

2.12 Используйте рис. 2.17 и рассуждения предыдущего ответа.

2.13 Структура флюорита (CaF_2).

2.14 $r(Ca^{2+}) = 1{,}08$ Å, $r(Sr^{2+}) = 1{,}19$ Å, $r(Ba^{2+}) = 1{,}38$ Å, $r(Mg^{2+}) = 0{,}80$ Å.

2.15 а) 6 : 6; б) 6 : 6; в) 6 : 6; г) 6 : 6 или 4 : 4. Маленький атом Be может приводить к образованию ковалентной структуры типа (4 : 4).

2.16 а) 2,4 МДж/моль; б) большая вторая энергия ионизации для K.

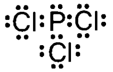
2.17 б) < в) < а) в соответствии с размером и зарядом.

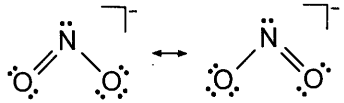
2.18 а) $MgCO_3$; б) CsI_3.

2.19 а) $MgSO_4$; б) $NaBF_4$.

ГЛАВА 3

Вопросы

3.1 

3.2 

3.3 +1/2, +5.

3.4 24 кДж/моль

3.5 Линейная.

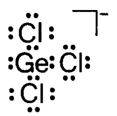
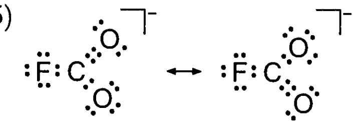
3.6 S_2^{2-}: $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^4$; Cl_2^-: $[S_2^{2-}]4\sigma_u^1$.

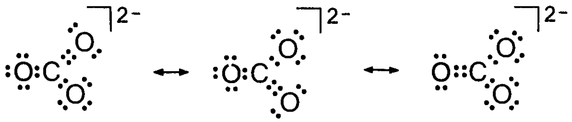
3.7 Аналогично рис. 3.24 с орбиталями 3*s* и 3*p* атома Cl слева и 2*s* и 2*p* атома O справа.

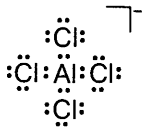
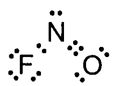
3.8 Если он содержит 4 или меньшее число электронов.

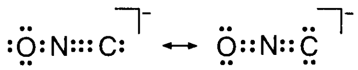
3.9 0,7065.

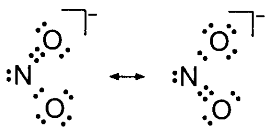
Упражнения

3.1 а)  б) 

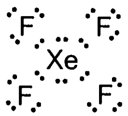
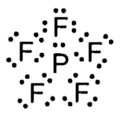
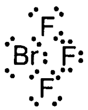
в) 

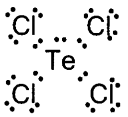
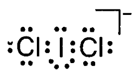
г)  д) 

3.2 

3.3 а) и б)  в) N(+3), O(−2);

г): 1) формальный заряд, 2) степень окисления, 3) нет.

3.4 а)  б)  в) 

г)  д) 

3.5 а) Плоский треугольник; б) тригональная пирамида; в) пентагональная бипирамида.

3.6 PCl_4^+ тетраэдрический; PCl_6^- октаэдрический.

3.7 а) 1,76 Å; б) 2,17 Å; в) 2,21 Å.

3.8 2(Si−O) = 932 кДж > (Si=O) = 640 кДж, следовательно, образование двух связей Si−O предпочтительнее, и SiO_2 должен иметь 4 одинарные связи Si−O (так и есть в действительности).

3.9 Данные по энтальпии связей (табл. 3.5) показывают, что $2N{\equiv}N \rightarrow N_4$ $\Delta H^\circ \approx 912$ кДж, $2P_2 \rightarrow P_4$ $\Delta H^\circ \approx -238$ кДж. Кратные связи намного прочнее для элементов 2-го периода, чем для более тяжелых элементов.

3.10 −483 кДж — различие меньше, чем ожидалось, что связано с неточностью в определении энергии связей.

3.11 а) 0; б) 205 кДж/моль.

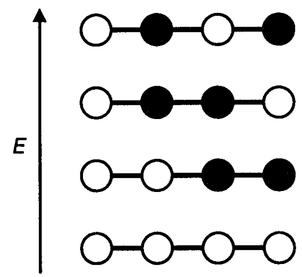
3.12 а) Один; б) один; в) нет; г) два.

3.13 а) $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2$; б) $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$; в) $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$; г) $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^3$.

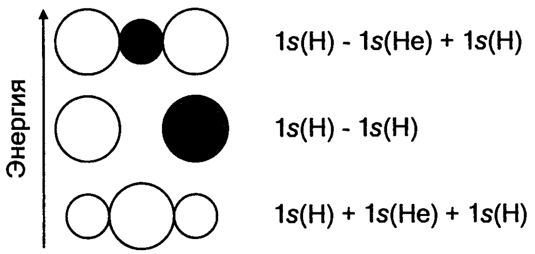
3.14 а) 2; б) 1; в) 2.

3.15 а) +0,5; б) −0,5; в) +0,5.

3.16 а) 4; б)–в)



3.17 а)–в)



г) Возможно, стабилен в изолированном состоянии (только связывающая орбиталь заполнена); нестабилен в растворе, потому что растворитель обладает бо́льшим сродством к протону, чем гелий.

3.18 1.

3.19 ВЗМО — исключительно F, НСМО — главным образом S.

3.20 а) Электронодефицитный; б) электроноизбыточный.

3.21 а) NH_3; б) BH_3; в) NH_3.

3.22 а) Сравните рис. 3.49 для металлов с рис. 3.57 для полупроводников; б) для металлов проводимость уменьшается незначительно с ростом T; для полупроводников сильно возрастает с ростом T; в) для изоляторов проводимость меньше, но характер температурной зависимости такой же.

3.23 а) n; б) p; в) ни n, ни p.

3.24 3,55 эВ.

3.25 n.

3.26 n.

3.27 518 нм.

3.28 665.

ГЛАВА 4

Вопросы

4.1 Четыре таких оси, каждая направлена по связи N–H.

4.2 а) D_{3h}; б) T_d.

4.3 Нет.

4.4 Да (но две хиральные формы быстро превращаются друг в друга).

4.5 Трехкратное вырождение.

4.6 B_{2g}.

4.7 A_1.

4.8 Да.

4.9 См. первую строку в таблице характеров группы D_{2h}.

4.10 T_{1u}.

Упражнения

4.1 а) Ось C_3 проходит через атом N и центр треугольника H_3, три плоскости σ_v проходят через атом N и один из атомов H; б) ось C_4 проходит через атом платины перпендикулярно плоскости комплекса; σ_h лежит в плоскости комплекса.

4.2 1) CO_2, C_2H_2; 2) SO_4^{2-}.

4.3 а) C_s; б) D_{3h}; в) T_d; г) $C_{\infty v}$; д) C_1; е) T_d.

4.4 а) ∞C_n, $\infty\sigma$, i; б) C_∞, $\infty\sigma$; в) 3σ, $3C_2$; г) σ, C_∞, ∞C_2, S_∞.

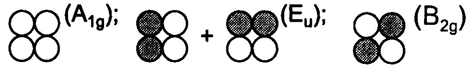
4.5 а) Плоскость σ, перпендикулярная оси C_n, i, несколько неколлинеарных осей C_n; б) а, г и д могут быть полярными.

4.6 а) Отсутствие элемента симметрии S_n; б) только SiFClBrI.

4.7 а) C_{3v}; б) дважды вырожденная; в) p_x и p_y (ось C_3 вдоль оси z SO_3^{2-}).

4.8 а) D_{3h}; б) дважды вырожденная; в) p_x и p_y (ось C_3 вдоль оси z PF_5).

4.9 а)



б) D_{4h}, обозначения типов симметрии даны в части а);
в) $d_x^2(A_{1g})$ и $d_{xy}(B_{2g})$.

4.10 а) 5; б) 1.

4.11 а) Таких нет; б) E′.

4.12 A_2, B_1, B_2.

ГЛАВА 5

Вопросы

5.1 Кислота/сопряженное основание: а) HNO_3/NO_3^-; б) H_2O/OH^-; в) H_2S/HS^-.

5.2 $[Na(OH_2)_6]^+ < [Mn(OH_2)_6]^{2+} < [Ni(OH_2)_6]^{2+} < [Sc(OH_2)_6]^{3+}$.

5.3 Значения pK_a, рассчитанные по правилам Полинга: а) 3; б) 8; в) 13.

5.4 Водный раствор аммиака осаждает TiO_2, который в дальнейшем растворяется в NaOH.

5.5 Кислота/основание: а) $FeCl_3/Cl^-$; б) I_2/I^-; в) $Mn(CO)_5/SnCl_3^-$.

5.6 Молекула $(H_3Si)_3N$ тригонально-плоская; $(H_3C)_3N$ — пирамидальная.

5.7 Алюмосиликаты: Rb, Cr, Sr; сульфиды Cd, Pb, Pd.

5.8 Атом B координирован к O; пирамидальный фрагмент C_2OB.

Упражнения

5.1 Символы элементов см. на форзаце; кислотность и основность на рис. 5.4.

5.2 $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$, SO_4^{2-}, CH_3O^-, HPO_4^{2-}, $[Si(OH)_3O]^-$, S^{2-}.

5.3 $C_5H_5NH^+$, $H_2PO_4^-$, OH^-, $CH_3CO_2H_2^+$, $HCo(CO)_4$, HCN.

5.4 $I^- < F^- < HS^- < NH_2^-$.

5.5 а) Слишком сильные в воде: O^{2-}; слишком слабые: ClO_4^-, NO_3^-; имеющие измеряемую основность: CO_3^{2-}; б) (в H_2SO_4) слишком слабые: ClO_4^-; имеющие измеряемую основность: NO_3^-, HSO_4^-.

5.6 CN — акцептор электронной плотности.

5.7 По правилам Полинга $pK_a = 13$.

5.8 $HSiO_4^{3-} < HPO_4^{2-} < HSO_4^- < HClO_4$.

5.9 а) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$, более высокий ξ; б) $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, более высокий ξ; в) $Si(OH)_4$, более высокий ξ; г) $HClO_4$ (более высокая степень окисления или см. правила Полинга); д) $HMnO_4$ (более высокая степень окисления); е) H_2SO_4 (более высокая степень окисления или см. правила Полинга).

5.10 $Cl_2O_7 < SO_3 < CO_2 < B_2O_3 < Al_2O_3 < BaO$.

5.11 $NH_3 < CH_3GeH_3 < H_4SiO_4 < HSO_4^- < H_3O^+ < HSO_3F$.

5.12 Ag^+.

5.13 Полианионы: As, B, Si, Mo; полиоксокатионы: Al, Ti, Cu.

5.14 Уменьшение на единицу.

5.15 $4PO_4^{3-} + 8H^+ \rightarrow P_4O_{12}^{4-} + 4H_2O$,
$2[Fe(OH_2)_6]^{3+} \rightarrow [(H_2O)_4Fe(\mu\text{-}OH)_2Fe(OH_2)_4]^{4+} + 2H_3O^+$.

5.16 а) $H_3PO_4 + HPO_4^{2-} \rightarrow 2H_2PO_4^-$; б) $CO_2 + CaCO_3 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$.

5.17 См. символы элементов на форзаце; кислоты Льюиса: BF_3, $AlCl_3$, галогениды M(I) или M(III) Ga, In, Tl; галогениды M(IV) Si, Ge, Sn; $PbCl_2$; галогениды M(V) P, Sb, As; $BiCl_3$; диоксиды S, Se, Te; Br_2, I_2, IF_7.

5.18 Кислоты: а) SO_3; б) Hg^{2+}; в) $SnCl_2$; г) SbF_5; д) водородная связь.

5.19 а) BBr_3, BCl_3, $B(н\text{-}Bu)_3$; б) Me_3N, 4-$CH_3C_3H_4N$.

5.20 $K > 1$: б), г).

5.21 BH_3 связан с P, BF_3 связан с N.

5.22 Стерическое отталкивание.

5.23 а) ДМСО более сильное основание по отношению к жестким и мягким кислотам. б) SMe_2 более сильное основание по отношению к мягким кислотам, чем ДМСО.

5.24 $SiO_2 + 4HF \rightarrow 2H_2O + SiF_4$.

5.25 $Al_2S_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2S$.

5.26 а), б) Жесткий растворитель, образующий водородную связь; в) жесткий донор, например H_2O; г) более мягкое основание, чем Cl^-, возможно, PR_3.

5.27 I_2^+ и Se_8^+ диспропорционируют или координируются к основаниям; S_4^{2-} и Pb_9^{4-} диспропорционируют или координируются к кислотам.

5.28 Кислотные центры Al_2O_3 координируют Cl^-.

5.29 HgS образована мягким основанием и мягкой кислотой, ZnO — жестким основанием и жесткой кислотой.

5.30 а) $EtOH + HF \rightarrow EtOH_2^+ + F^-$; б) $NH_3 + HF \rightarrow NH_4^+ + F^-$;
в) $PhCOOH + HF \rightleftharpoons PhCOO^- + H_2F^+$.

5.31 Оба.

5.32 Жесткие.

5.33 SiO_2 сильнее.

5.34 O^{2-} — основание, $S_2O_7^{2-}$ — кислота.

5.35 AsF_5 — тригонально-бипирамидальная (D_{3h}); AsF_6^{2-} — октаэдрический (O_h); C_{3v} и D_{2h}.

ГЛАВА 6

Вопросы

6.1 Выше ~1750°C.

6.2 Да; $E°$ для реакции с Cl^- лишь незначительно выгоден (реакция идет очень медленно).

6.3 0,85 В.

6.4 Нет.

6.5 Нет.

6.6 Окисление действием O_2 и H_2O превращают в H_2SO_4.

6.7 1,43 В.

6.8 Tl^+ расположен в минимуме ($NE° = -0{,}34$ В), Tl^{3+} — в самой высокой точке ($NE° = +2{,}19$ В).

6.9 Mn^{2+}.

6.10 Значительно сильнее в кислом растворе.

6.11 Обнаружение Fe(II) значительно вероятнее.

6.12 Потенциал $Ni(en)_3^{2+}/Ni$ более отрицательный (менее благоприятный).

Упражнения

6.1 Выше 1400°C.

6.2 Более высокое перенапряжение для образования O_2 вследствие более сложного механизма реакции.

6.3 Подходят с термодинамической точки зрения в кислом растворе: а) HClO, α-PbO_2 и т. д.; б) Fe, Zn и т. д.; в) Al, Fe, Zn и т. д.; г) то же, что и в пункте в).

6.4 а) $4Cr^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 2H_2O$;
б) $4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$;
в), г) реакция не идет; д) $2Zn + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Zn^{2+} + 2H_2O$.

6.5 а) $4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$;
б) $4Ru^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Ru^{3+} + 2H_2O$ или/и $3Ru^{2+} \rightarrow Ru(тв.) + 2Ru^{3+}$;
в) $3HClO_2 + H_2O \rightarrow ClO_3^- + 2HClO + H^+$ (затем диспропорционирование ClO_3^-) $HClO_2 + O_2 \rightarrow ClO_3^-$ (медленно из-за перенапряжения для O_2);
г) реакция не идет.

6.6 а) $E = E° - (0{,}059\ В/4)[\lg p_{O_2}^{-1} + 4pH]$; б) $E = E° - (0{,}059\ В/6)(6\ pH)$.

6.7 Для CrO_4^{2-}: $\Delta G° = +31{,}8$ кДж/моль, $K = 2{,}7 \cdot 10^{-6}$; для $[Cu(NH_3)_2]^+$: $\Delta G° = +9{,}65$ кДж/моль, $K = 2{,}0 \cdot 10^{-2}$. Несмотря на близость значений $E°$, значения $\Delta G°$ и K различаются вследствие разных n.

6.8 а) Диспропорционирование: $Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$;
б) диспропорционирование в очень малой степени; в) в кислых растворах — кинетические факторы, в щелочных — термодинамические.

6.9 а) $5N_2O + 2OH^- \rightarrow 2NO_3^- + 4N_2 + H_2O$;
б) $Zn + I_3^- \rightarrow Zn^{2+} + 3I^-$; в) $3I_2 + 5ClO_3^- + 3H_2O \rightarrow 6IO_3^- + 5Cl^- + 6H^+$.

6.10 Добавление кислоты (понижение pH) а) не способствует; б) способствует; в) не способствует; г) не оказывает воздействия.

6.11 а) Перенос атома; б) внешнесферный перенос электрона; в) многоступенчатый механизм.

6.12 +1,39 В, $2ClO_4^- + 16H^+ + 14e^- \rightarrow Cl_2 + 8H_2O$.

6.13 $5{,}7 \cdot 10^{38}$.

6.14 а) Fe_2O_3; б) Mn_2O_3; в) HSO_4^-.

6.15 $\sim -0{,}1$ В.

6.16 Потенциал менее положительный.

6.17 $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$; $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$.

6.18 Если при добавлении лиганда происходит изменение потенциала восстановления, это указывает на образование комплекса.

6.19 CO_2 понижает pH воды и способствует окислению.

ГЛАВА 7

Вопросы

7.1 A — *транс*-изомер, B — *цис*-изомер.

7.2 а) *цис*-$[Pt(H_2O)_2Cl_2]$; б) $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$; в) $[Rh(en)_3]^{3+}$.

7.3 Эти комплексы изображены на схемах **39а** и **39б** (заменить Co на Cr).

7.4 Только а).

7.5 $t_{2g}^3 e_g^2$.

7.6 См. обсуждение рис. 7.12.

7.7 Различие в области 6–8 эВ можно связать с отсутствием d-электронов у Mg(II).

7.8 Возрастание энергии стабилизации полем лигандов при переходе от высоко- к низкоспиновому комплексу.

Упражнения

7.1 См. положение элементов в таблице на форзаце; тетраэдрические комплексы с галогенид-ионами: Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+}.

7.2 а) Rh^+, Ir^+, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}; б) $PtCl_4^{2-}$, $Pt(NH_3)_4^{2+}$, $Ni(CN)_4^{2-}$.

7.3 а) См. схемы **10** и **11**; б) тригональная призма; в) $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

7.4 а) Тетракарбонилникель(0), тетраэдрический; б) тетрацианоникелат(2−), квадратный; в) тетрахлорокобальтат(2−); г) гексаамминникель(2+).

7.5 а) См. схему **34**; б) см. структурную формулу ox^{2-}, табл. 7.1 и рис. 7.7; в), г) см. перечень лигандов в табл. 7.1.

7.6 а) См. рис. 7.1; б) см. схему **12**; в) $[NCAgCN]^-$.

7.7 а) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$; б)$[Fe(OH_2)_6]NO_3$; в) [*цис*-$Ru(en)_2Cl_2$];
г) $[Cr_2(NH_3)_5(\mu\text{-}OH)]Cl_5$.

7.8 а) *цис*-Дихлоротетраамминхром(+1);
б) *транс*-тетраизоцианатодиамминхром(−1);
в) оксалатобис(этилендиамин)кобальт(III).

7.9 а) *цис* и *транс*; б) квадратный с алкилфосфиновыми группами в *транс*-положениях; в) один изомер; г) два изомера; д) три изомера.

7.10 *транс*-Хлорокарбонилбис(трифенилфосфин)иррридий(I); хлородикарбонилбис(трифенилфосфин)иррридий(I); гидридодикарбонилбис(трифенилфосфин)иррридий(I).

7.11 Хиральны: а), г), д).

7.12 Розовый $[Co(NH_3)_5(OH_2)]Cl_3$, хлорид пентаамминакважобальта(III); пурпурный $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, хлорид хлоропентаамминкобальта(III).

7.13 Фиолетовый $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$; зеленый $[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2$; оба комплекса октаэдрические.

7.14 *транс*-Диамминдиакваплатина(II), квадратный.

7.15 $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ тетрахлороплатинат(II) тетраамминплатины(II); $[Pt(NH_3)_4][NO_3]_2$, нитрат тетраамминплатины(II); $Ag_2[PtCl_4]$, тетрахлороплатинат(II) серебра(I).

7.16 Оба квадратные; β-изомер — *транс*, а другой — *цис*.

7.17 Лиганды PX_3 эквивалентны в каждом изомере, однако химические сдвиги в изомерах различны (в изомерах различается влияние ядерных спинов ^{31}P друг на друга).

7.18 а) Спектр ЯМР ^{31}P приведен на рис. 7.17; ЯМР ^{13}C покажет наличие двух эквивалентных лигандов CO для *цис*-изомера и двух неэквивалентных в случае *транс*-изомера.

б) Для алкилфосфинового лиганда в аксиальном положении будет наблюдаться лишь один химический сдвиг в спектре ^{31}P и один химический сдвиг в спектре ЯМР ^{13}C; нерасщепленный химический сдвиг для спектра на ядрах ^{31}P в *транс*-изомере, но два разных химических сдвига (соотношение интенсивностей пиков 1 : 2) в спектре ЯМР ^{13}C.

7.19 В связывающую орбиталь вносят вклад с одинаковыми знаками две орбитали $P\sigma$ и Ptd_{z^2}, а в разрыхляющей орбитали знаки орбиталей $P\sigma$ и Ptd_{z^2} противоположны.

7.20 а) и д) t_{2g}^6, 2,4Δ_o; б) $t_{2g}^4e_g^2$, 0,4Δ_o; в) t_{2g}^5, 2Δ_o; г) t_{2g}^3, 1,2Δ_o; е) e^3t^2, 0,6$\Delta_т$; ж) e^4t^6, 0;

7.21 Нет; H^- — сильный σ-донор, для которого отсутствуют π-взаимодействия; PPh_3 — σ-донор и π-акцептор.

7.22 а) 0; б) 4,9; в) 1,7; г) 3,9; д) 0; е) 4,9; ж) 0.

7.23 Соответственно желтый, розовый и синий.

7.24 См. рис. 7.12 и пояснения к нему.

7.25 Комплекс с перхлорат-ионами: квадратный $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^2(d_{z^2})^2$, диамагнитный; комплекс с тиоцианат-ионами приблизительно октаэдрический $t_{2g}^6e_g^2$ с неспаренными электронами на e_g-орбитали.

7.26 Искаженный октаэдрический.

7.27 В возбужденном состоянии ион искажен вследствие эффекта Яна–Теллера.

7.28 Диссоциативный механизм.

7.29 Скорость ассоциативного процесса зависит от природы входящего лиганда и, следовательно, не является характеристикой комплекса $[M(OH_2)_6]^{n+}$.

ГЛАВА 8

Вопросы

8.1 а) $Ca(тв.) + H_2(г.) \rightarrow CaH_2(тв.)$; б) $NH_3(г.) + BF_3(г.) \rightarrow H_3N{-}BF_3(тв.)$; в) $LiOH(тв.) + H_2(г.) \rightarrow$ нет реакции.

8.2 $Et_3SnH + CH_3Br \rightarrow Et_3SnCH_3 + HBr$.

8.3 $H_3B{-}OR_2 + H_2C{=}CH_2 \rightarrow CH_3CH_2BH_2 + OR_2$, $BH_4^- + CH_3CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2BH_3^-$, $BH_4^- + NH_4^+ \rightarrow H_2 + H_3B{-}NH_3$.

Упражнения

8.1 а) H(+1), S(−2); б) K(+1), H(−1); в) Re(+7), H(−1); г) H(+1), S(+6), O(−2); д) H(+1), P(+1), O(−2).

8.2 В промышленности при высокой температуре: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$; $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$; $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$.

В лаборатории при обычной температуре: $2HCl + Zn \rightarrow ZnCl_2 + H_2$; $NaH + CH_3OH \rightarrow NaOCH_3 + H_2$.

8.3 а) См. рис. 8.2; б) см. табл. 8.6; в) группы 13, 14 и с 15 по 17.

8.4 а) Гидрид бария — ионный гидрид; б) силан — "электроноточное" молекулярное соединение; в) аммиак — электроноизбыточное молекулярное соединение; г) арсин подобен NH_3; д) гидрид палладия — металлоподобный гидрид; е) иодоводород — электроноизбыточное соединение.

8.5 а) $BaH_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + Ba(OH)_2$; б) $HI + NH_3 \rightarrow NH_4I$; в) $PdH_x \xrightarrow{\Delta} PdH_{x-\delta} + (\delta/2)H_2$; г) $NH_3 + BMe_3 \rightarrow H_3NBMe_3$.

8.6 Твердые вещества: BaH_2, $PdH_{0,9}$; жидкостей нет; газы: SiH_4, NH_3, AsH_3, HI; PdH_x — проводник электричества.

8.7 H_2Se — угловая, C_{2v}; P_2H_4 — каждый атом P имеет пирамидальное окружение, C_2; H_3O^+ — пирамидальный, C_{3v}.

8.8 б).

8.9 Me_3SnH, слабая связь Sn–H.

8.10 а) $H_2O < H_2S < H_2Se$; б) $H_2Se < H_2S < H_2O$.

8.11 1) Прямое взаимодействие: $Pd + \frac{x}{2}H_2 = PdH_x$;
2) протонирование соли: $NaCl + H_2SO_4 \rightarrow HCl + NaHSO_4$;
3) реакция обмена: $4BCl_3 + 3LiAlH_4 \rightarrow 2B_2H_6 + LiAlCl_4$.

8.12 а) $CaSe + HCl(aq) \rightarrow CaCl_2 + H_2Se$; б) $SiCl_4 + LiAlD_4 \rightarrow SiD_4 + LiAlCl_4$;
в) $2GeMe_2Cl_2 + LiAlH_4 \rightarrow 2GeMe_2H_2 + LiAlCl_4$;
г) $Si + 2HCl \rightarrow SiH_2Cl_2$ (+ другие хлорсиланы), $2SiH_2Cl_2 \rightleftharpoons SiH_4 + SiCl_4$.

8.13 1) Нет; $B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$; 2) см. дополнение 8.1.

8.14 $BH_4^- \ll AlH_4^- > GaH_4^-$; AlH_4^- — самый сильный восстановитель.

8.15 а) $2NaBH_4 + 2H_3PO_4 \rightarrow 2NaHPO_4 + B_2H_6$; $B_2H_6 + thf \rightarrow 2H_3B{\cdot}thf$;
$H_3B{\cdot}thf + 3C_2H_4 \rightarrow 3BEt_3 + thf$;
б) $BH_3{\cdot}thf$(см. выше) $+ Et_3N \rightarrow Et_3NBH_3 + thf$ или
$NaBH_4 + Et_3NH^+Br^- \rightarrow Et_3NBH_3 + H_2 + NaBr$.

8.16 $Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$ (перегонка); $SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HCl$.

8.17 Гидриды элементов 2-го периода летучи за исключением BeH_2; среди гидридов элементов 3-го периода CaH_2 и AlH_3 нелетучие, остальные — летучие. Гидриды элементов 2-го периода в целом термодинамически более устойчивы (B_2H_6 по сравнению с AlH_3 является исключением).

8.18 Клатрат, в котором атом криптона заключен в каркас из молекул воды, удерживающихся между собой посредством водородных связей.

8.19 См. рис. 8.6.

ГЛАВА 9

Вопросы

9.1 а) 2.2.2-криптанд, $Na^+ < Rb^+ < K^+$; б) edta, $Fe^{3+} > Cu^{2+}$.

9.2 V(V), VO_2^+.

9.3 $Re_3Cl_9(PPh_3)_3$, треугольник Re_3 с мостиковыми и концевыми атомами Cl и одной группой PPh_3 у каждого атома Re.

9.4 Слоистая структура со слабым вандерваальсовым взаимодействием между слоями.

9.5 а) $(Me)_2SAlCl_3 + GaBr_3 \rightarrow Me_2SGaBr_3 + AlCl_3$ (Ga – S мягкий/мягкий);
б) $2TlCl_3 + CH_2O + H_2O \rightarrow 2TlCl + CO_2 + 4H^+ + 4Cl^-$.

9.6 UO_2^{2+}, который содержит U(VI).

Упражнения

9.1 Проверьте себя по форзацу; а) уменьшаются вниз по группе; б) увеличиваются вниз по группе; в) увеличиваются вверх по группе.

9.2 а) Mg^{2+} (большее соотношение q/r); б) Sr; в) K^+.

9.3 а) CaF_2: КЧ 8 (куб), MoS_2: КЧ 6 (тригональная призма); б) CdI_2 — слоистая структура, $MoCl_2$ содержит кластеры Mo_6; в) BeO: координация (4 : 4), CaO: координация (6 : 6); г) димер Mo_2, связанный ацетатными мостиками (**27**); центральный атом O окружен четырьмя ионами Be^{2+} (**5**).

9.4 См. форзац; **C**: Sr^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}; **O**: Cr, Mn; **N**: Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

9.5 Элементы *d*-блока: более высокие степени окисления более устойчивы, элементы *p*-блока: более высокие степени окисления менее устойчивы; см. приложение 2.

9.6 а) $Cr^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{2+}$ (соединения со степенью окисления элемента +2 более устойчивы для элементов правой части *d*-ряда);
б) $2CrO_4^{2-} + 2MoO_2 + 2OH^- \rightarrow Cr_2O_3 + 2MoO_4^{2-} + H_2O$ (устойчивость соединений элементов в высшей степени окисления увеличивается вниз по группе);
в) $6MnO_4^- + 10Cr^{3+} + 11H_2O \rightarrow 6Mn^{2+} + 5Cr_2O_7^{2-} + 22H^+$ (устойчивость соединений элементоз с максимальной степенью окисления уменьшается слева направо по ряду 3*d*-элементов).

9.7 а) Ni^{2+}; б) "мягкость" ионов металлов в одинаковой степени окисления увеличивается слева направо по ряду *d*-элементов; в) $Ni^{2+} + H_2S \rightarrow NiS + 2H^+$.

9.8 а) Проверьте по форзацу; б) от TiF_2 до NiF_2; в) Sc, Y и лантаниды, Zr и Hf, Nb и Ta, Mo и W, Tc и Re; примером служит Mo_6Cl_{12}.

9.9 *цис*-$[Ru^{II}LCl(OH_2)]^+ + OH^- \rightarrow$ *цис*-$[Ru^{III}LCl(OH)]^+ + H_2O + e^-$ (e^- должен быть перенесен на электрод, который поддерживает потенциал системы). Более высокие степени окисления способствуют кислотности; так, ион $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ — более сильная кислота, чем $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$.

9.10 а) Реакция не идет; б) $6MoO_4^{2-} + 10H^+ \rightarrow [Mo_6O_{19}]^{2-} + 5H_2O$;
в) $3ReCl_5 + 2MnO_4^- + 8H_2O \rightarrow 3ReO_4^- + 2MnO_2 + 16H^+$;
г) $6MoCl_2 + 2HCl + 2H_2O \rightarrow [H_3O]_2[Mo_6Cl_{14}]$.

9.11 *транс*-Октаэдрическое; *цис*-октаэдрическое (d^0), *транс*-октаэдрическое (d^2), квадратно-пирамидальное.

9.12 Ионное или пограничное: NiI_2; ионные: $NbCl_4$, FeF_2; более ковалентное: PtS; связь M—M есть в WCl_2.

9.13 а) $2TiO + 6HCl \rightarrow 2Ti^{3+} + H_2 + 2H_2O + 6Cl^-$;
б) $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$;
в) $2Rb_9O_2 + 14H_2O \rightarrow 18Rb^+ + 18OH^- + 5H_2$;
г) $2Na + 2CH_3OH \rightarrow 2Na(OCH_3) + H_2$.

9.14 а) $\sigma^2\pi^4\delta^2$, порядок связи равен 4; б) $\sigma^2\pi^4\delta^2$, порядок связи равен 4;
в) $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}\sigma^{*2}$, порядок связи равен 0.

9.15 а) $Zn(NH_2)_2 + 2NH_4^+ \rightarrow Zn(NH_3)_6^{2+}$;
б) $Zn(NH_2)_2 + 2KNH_2 \rightarrow [Zn(NH_2)_4]^{2-} + 2K^+$.

9.16 а) $Hg^{2+} + Cd \rightarrow Hg + Cd^{2+}$; б) $Tl^{3+} + Ga \rightarrow Tl + Ga^{3+}$; в) реакция не идет.

9.17 а) Максимальная степень окисления для элементов 13-й группы равна +3; за исключением соединений со связью элемент–элемент типа $B_{10}H_{10}^{2-}$, степень окисления +3 более устойчива для легких элементов (B, Al), устойчивость степени окисления +1 увеличивается от Ga к Tl. Аналогично в 14-й группе для более легких элементов более устойчива степень окисления +4 (кроме соединений, имеющих связь элемент–элемент), а +2 наиболее устойчива для свинца.
б) 1) $Sn^{2+} + PbO_2 + 4H^+ \rightarrow Sn^{4+} + Pb^{2+} + 2H_2O$;
2) $Tl^{3+} + Al \rightarrow Al^{3+} + Tl$; 3) $3In^+ \rightarrow In^{3+} + 3In$;
4) $2Sn^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Sn^{4+} + 2H_2O$; 5) реакция не идет.

9.18 1) 1,32 В; 2) 2,40 В; 3) 0,32 В; 4) 1,08 В; 5) −0,02 В.

9.19 а) $2Ln(тв.) + 6H^+ \rightarrow 2Ln^{3+} + 3H_2$; б) состояние со степенью окисления +3 намного более устойчиво; в) церий (+4), европий (+2).

9.20 $Ce(IO_3)_4$ и $EuSO_4$ менее растворимы, чем соли Ln^{3+} с этими анионами.

9.21 См. рис. 9.33; ^{90}Sr и ^{144}Ce имеют высокий выход и представляют серьезную опасность.

9.22 Электронная плотность 4*f*-орбиталей незначительна на уровне ионных радиусов лантанидов. 5*f*-Орбитали более подвержены действию лигандов.

ГЛАВА 10

Вопросы

10.1 а) $BCl_3 + 3EtOH \rightarrow B(OEt)_3 + 3HCl$, протолиз;
б) $BCl_3 + NC_5H_5 \rightarrow Cl_3BNC_5H_5$, кислота — основание Льюиса;
в) $BBr_3 + F_3BNMe_3 \rightarrow Br_3BNMe_3 + BF_3$, кислотность по Льюису $BF_3 < BBr_3$.

10.2 $3NMeH_2 + 3BCl_3 \rightarrow Me_2N_3B_3Cl_3 + 6HCl$.
$Me_3N_3B_3Cl_3 + 3MgMeBr \rightarrow Me_3N_3B_3Me_3 + 3MgBrCl$.

10.3 7 пар скелетных электронов.

10.4 8 пар скелетных электронов, *нидо*-структура (см. табл. 10.4).

10.5 $2[B_{10}H_{13}]^- + Al_2Me_6 \rightarrow 2[B_{10}H_{11}AlMe]^- + 4CH_4$.

10.6 $1,2\text{-}B_{10}C_2H_{12} + 2LiBu \rightarrow 1,2\text{-}B_{10}C_2H_{10}Li_2 + 2C_4H_{10}$.
$1,2\text{-}B_{10}C_2H_{10}Li_2 + 2SiMe_2Cl_2 \rightarrow 1,2\text{-}B_{10}C_2H_{10}(SiMe_2Cl)_2 + 2LiCl$.

10.7 а) Электроны добавляются на π-орбитали;
б) электроны удаляются с π-орбиталей.

10.8 $^{13}CO + 2MnO_2 \rightarrow {}^{13}CO_2 + Mn_2O_3$.
$^{13}CO_2 + LiBMe_3H \rightarrow Li[^{13}CHO_2] + BMe_3$.

10.9 Циклический ион $Si_4O_{12}^{n-}$ (с одним мостиковым атомом O между каждой парой атомов Si и двумя концевыми атомами O у каждого Si) $4Si^{4+} \rightarrow 16+$, $12O^{2-} \rightarrow 24-$, поэтому $n = 8$.

10.10 Фрагмент на рис. 10.29,**а** имеет 24 вершины, поэтому общее число атомов Si и Al равно 24.

Упражнения

10.1 Проверьте по форзацу;
а) в 13-й группе металлы от Al до Tl, в 14-й группе металлы Sn и Pb;
б) в 14-й группе — от C до Sn; в) наибольшее сродство к кислороду у B, Al, C, Si.

10.2 Сравните с рис. 10.2; два атома бора являются самыми близкими к наблюдателю в этой ориентации.

10.3 $B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO$; $SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$;
$GeO_2 + H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$.
Хотя углерод и является наиболее дешевым восстановителем, для производства Si требуется использование дуговой печи, и получение Ge, возможно, является наиболее эффективным.

10.4 $SiF_4 < BF_3 < BCl_3 < AlCl_3$;
1) $F_4SiNMe_3 + BF_3 \rightarrow F_3BNMe_3 + SiF_4$;
2) $F_3BNMe_3 + BCl_3 \rightarrow Cl_3BNMe_3 + BF_3$; 3) реакция не идет.

10.5 $BCl_3 + Hg \rightarrow B_2Cl_4 + HgCl_2$ (электрический разряд);
$B_2Cl_4 + C_2H_4 \rightarrow Cl_2BCH_2CH_2BCl_2$;
$3Cl_2BCH_2CH_2BCl_2 + 4AsF_3 \rightarrow 3F_2BCH_2CH_2BF_2 + 4AsCl_3$.

10.6 B: КЧ 3 или 4; C: КЧ 3; Si: КЧ 4; отчасти это определяется размерами центрального атома: $C < B \ll Si$, а также кратностью связи в BO и CO.

10.7 B_6H_{10}: *нидо*-боран более стабилен, чем *арахно* (B_6H_{12}).

10.8 а) $2B_5Hg(ж.) + 12O_2(г.) \rightarrow 5B_2O_3(тв.) + 9H_2O(г.)$;
б) твердый B_2O_3 будет осаждаться внутри двигателя.

10.9 а) $B_{10}H_{14}$ является *нидо*-бораном;
б) 12 пар скелетных электронов.

10.10 См. синтез *клозо*-$B_{10}C_2H_{12}$ на с. 543 (т. 1); затем расщепление под действием основания и реакция с $FeCl_2$.

10.11 а) Гексагональное расположение атомов в плоскости слоев; атом B находится над атомом N в соседних слоях BN, а в графите атомы C соседних слоев расположены со смещением; б) графит реагирует с Na и Br_2, а BN — нет; в) большая разница в энергиях между ВЗМО— НСМО не способствует ни отдаче, ни принятию электронов.

10.12 а) $3PhNH_2 + 3BCl_3 \rightarrow Ph_3N_3B_3Cl_3 + 6HCl$;
б) $Ph_3N_3B_3Cl_3 + 3NaBH_4 \rightarrow Ph_3N_3B_3H_3 + 3NaBH_3Cl$.

10.13 Сверьтесь с табл. 10.4 и структурой **24**.

10.14 $B_2H_6 < B_5H_9 < B_{10}H_{14}$.

10.15 а) E_g: C > Si > Sn ≈ 0; BN > AlP > GaAs; б) увеличивается; в) $\sigma = \sigma_0 \exp[E_g/2kT]$ поэтому σ для AlP, имеющего большее значение E_g, сильнее зависит от температуры.

10.16 Сверьтесь с рис. 10.24.

10.17 а) Графит + K(am) → KC_8 (am — раствор в аммиаке); б) нагревание C с медью приводит к CuC_2; в) K(г.) + C_{60} → K_8C_{60}.

10.18 Сажа — пигмент в красках, активированный уголь — адсорбент, силикагель — адсорбент, аморфный кремний используют в фотоэлементах и солнечных батарях.

10.19 а) 1) B — жесткий, полупроводник, Al — ковкий металл; 2) алмаз тверже кремния и имеет бо́льшую величину E_g;
б) CO_2 — линейная молекула, при обычных T и p это газ; SiO_2, — твердое вещество, кремний находится в центре тетраэдра из атомов кислорода;
в) CX_4 не относится к обычным кислотам Льюиса; $SiCl_4$ — слабая кислота Льюиса; г) BX_3 — молекулярные вещества для X = F, Cl, Br, I; AlX_3 — твердые вещества с различными немолекулярными структурами; молекулы Al_2Cl_6 и Al_2Br_6 в некоординирующих растворителях.

10.20 $K_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2O + CO_2$.
$Na_2SiO_4 + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + SiO_2 \cdot H_2O$ (силикагель).

10.21 Жадеит — линейные цепи $(SiO_3^{2-})_n$; каолинит — слоистый, см. рис. 10.27. В обоих веществах кремний четырехкоординационен.

10.22 а) 48 мостиковых атомов O; б) см. рис. 10.29.

10.23 См. рис. 10.28, слои (2 : 1) состоят из тетраэдров SiO_4, октаэдров AlO_6 и тетраэдров SiO_4; в пирофиллите слои нейтральные; в мусковите — заряженные, удерживаются вместе ионами K^+; мусковит более хрупкий.

ГЛАВА 11

Вопросы

11.1 В соответствии с моделью ОЭПВО трехкоординационный атом Bi может иметь одну неподеленную пару.

11.2 Сера (группа 16/VI) должна быть более сильным окислителем, чем фосфор (группа 15/V), поскольку электроотрицательность увеличивается вместе с номером группы.

11.3 Реакция, используемая для синтеза гидроксиламина, в которой в качестве промежуточного продукта получается $N(OH)(SO_3)_2$, возможно, включает стадию атаки HSO_3^- (действует как основание Льюиса) на NO_2^- (действует как кислота Льюиса). В то же время, так как формальная степень окисления азота меняется с +3 в NO_2^- до +1 в $N(OH)(SO_3)_2$, эту реакцию можно интерпретировать как окислительно-восстановительную.

11.4 Полидихлорфосфазен можно превратить в другой полифосфазен по реакции нуклеофильного замещения. Уравнение на с. 605 (т. 1), вместо $C_2F_5O^-$ взять $[Na^+][N(CH_3)_2^-]$.

11.5 Br^- и Cl^- являются потенциальными катализаторами.

11.6 а) SO_3: см. резонансные формы изоэлектронного иона NO_3^- (схема **6** на с. 112), D_{3h}; б) SO_3F^-: см. изоэлектронный ион XO_4^{n-} в табл. 3.1, с. 110; C_{3v}.

11.7 38 e^- (19 пар), исключив 9 радиальных неподеленных пар, получаем 10 пар скелетных электронов, т. е. *клозо*-структура, что согласуется со схемой **38**.

Упражнения

11.1 Проверьте по форзацу; а), б), в), г): Bi — металлоид, остальные — неметаллы; все, за исключением кислорода, могут проявлять максимальную степень окисления, соответствующую номеру группы; у Bi наблюдается сильный эффект инертной пары.

11.2 а) Второе уравнение (т. 1, с. 584), затем $P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$ и $P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$; б) для производства удобрений: первое уравнение (т. 1, с. 584); в) большие энергетические затраты при производстве P_4.

11.3 а) $6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$, $Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3$; б) $3H_2 + N_2 \rightarrow NH_3$; в) водород дешевле лития.

11.4 NCl_3 очень неустойчив, NCl_5 не существует, PCl_3 и PCl_5 устойчивы.

11.5 а) Ион PCl_4^+ тетраэдрический; б) PCl_4^- — "качели"; в) $AsCl_5$ — тригональная бипирамида.

11.6 а), б) см. 11.2 а).

11.7 10 e^-: N_2, $[NO^+]$, (CN^-); 11 e^-: $[O_2^+]$, (NO); 14e^-: (O_2^{2-}), $[N_2H_5^+]$. Наиболее сильный окислитель в квадратных скобках, наиболее сильное основание — в круглых.

11.8 а) CO_3^{2-}; б) CO_2^{2-}; в) $C_2O_4^{2-}$; г) C_2^{2-}; д) CH_3^-.

11.9 а) $4NH_3 + 7O_2 \rightarrow 6H_2O + 2NO_2$, $NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$;
б) $2NO_2 + 2OH^- \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + H_2O$;
в) $NO_2^- + 2HSO_3^- + H_2O \rightarrow NH_3OH^+ + 2SO_4^{2-}$,
$NH_3OH^+ + OH^- \rightarrow NH_2OH + H_2O$;
г) $NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + NaOH + NH_3$.

11.10 P_4(тв.) + $5O_2$(г.) → P_4O_{10}(тв.); P_4 не является наиболее стабильной аллотропной модификацией.

11.11 Проверьте по рис. 11.5; Bi(V) легко восстанавливается; оксо-формы Bi(III), P(III) и P(V) гораздо менее склонны к окислительно-восстановительным реакциям.

11.12 Быстрее: образуется NO^+ — электрофильная частица, обычно механизм реакции включает атаку нуклеофила на NO^+.

11.13 В уравнение скорости входит множитель $p(NO)^3$, поэтому при низком парциальном давлении NO скорость окисления мала.

11.14 а) $PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$; б) $PCl_5 + 8H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 + 10HCl$; в) $PCl_5 + AlCl_3 \rightarrow [PCl_4][AlCl_4]$; г) $3PCl_5 + 3NH_4Cl \rightarrow N_3P_3Cl_6 + 12HCl$.

11.15 $H_3PO_2 + Cu^{2+} + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + Cu + 3H^+$, $E° = +0{,}839$ В, H_3PO_4 — широко используемый восстановитель.

11.16 а) +1,068 В; б) Cr^{2+} не является хорошим катализатором для реакции диспропорционирования H_2O_2.

11.17 а) en; б) en; в) возможно, SO_2; основный растворитель совместим с анионом — сильным восстановителем; Cd_2^{2+} будет диспропорционировать в этилендиамине с образованием комплекса Cd^{2+} с en и Cd.

11.18 SO_3^{2-} (лучший восстановитель), SO_4^{2-}, $S_2O_8^{2-}$ (лучший окислитель).

11.19 а) $Te(OH)_6$; SO_4^{2-}; б) бóльший по размеру Te(VI) удерживает бóльшее количество лигандов и проявляет менее сильные кислотные свойства; в) в 15-й группе $PO(OH)_3$ и $Sb(OH)_5$ демонстрируют ту же закономерность.

11.20 а) Квадрат; б) возможно, структура P_4S_3, (**41**).

ГЛАВА 12

Вопросы

12.1 И SO_2, и Sn^{2+} возможны с термодинамической точки зрения, но продукты окисления первого легче отделить от получившихся веществ и сера намного дешевле олова.

12.2 Пирамидальная, C_s.

12.3 I_3^-, IBr_2^-, Br_3^-, центральный атом гипервалентный.

12.4 В кислых растворах: Cl_2 и F_2; F_2 реагирует быстрее.

12.5 $2XeO_4^{2-} \rightarrow XeO_6^{4-} + Xe + O_2$, $2XeO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2Xe + 4OH^- + 3O_2$, две независимые реакции (диспропорционирование ксената и окисление воды); их соотношение зависит от условий.

Упражнения

12.1 Сверьтесь с табл. 12.1, F_2 светлый желто-зеленый, Cl_2 желто-зеленый, Br_2 коричневый, I_2 фиолетовый в парах или в углеводородном растворе; благородные газы бесцветны.

12.2 Br_2 и I_2 окислением галогенидов хлором в водных растворах; Cl_2 электролизом водных растворов хлоридов; F_2 электролизом неводных расплавов фторидов. См. т. 1, с. 631–633.

12.3 Сверьтесь с рис. 12.3; $Cl_2 + OH^- \rightarrow HClO + Cl^-$.

12.4 , вакантные доли с каждой стороны принимают электроны от молекул-доноров.

12.5 а) Молекулы NH_3 связаны водородными связями; б) высокоэлектроотрицательный атом F уменьшает основность атома N.

12.6 а) $NCCN + 2OH^- \rightarrow NCO^- + CN^- + H_2O$; б) $2SCN^- + MnO_2 + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + (SCN)_2 + 2H_2O$; в) C_{3v}.

12.7 а) Октаэдр, пентагональная бипирамида; б) $IF_7 + SbF_5 \rightarrow [IF_6][SbF_6]$.

12.8 а) Сильнее; б) не изменяется; в) слабее.

12.9 а) Нет; Sb в максимальной степени окисления; б) взрывоопасно, так как CH_3OH — восстановитель, а BrF_5 — сильный окислитель; в) BF_3 может быть окислен, но, вероятно, без взрыва; г) взрывоопасно, так как S_2Cl_2 легко окисляется.

12.10 $Br_3^- + I_2 \rightarrow 2IBr + Br^-$.

12.11 Более крупные катионы стабилизируют большие неустойчивые анионы.

12.12 ClO_2 — радикал, имеющий угловое строение; I_2O_5 имеет мостиковый атом O между двумя группами IO_2.

12.13 $HBrO_4$ — более сильная кислота, но менее устойчива, чем H_5IO_6.

12.14 а) Потенциалы восстановления увеличиваются при понижении pH; б) при pH 7 $E° = 0{,}78$ В, а при pH 0 $E° = 1{,}20$ В.

12.15 Восстановление оксоанионов более предпочтительно, так как протоны расходуются в этой полуреакции.

12.16 Иодная, так как связь I–O более лабильна.

12.17 а) ClO_2^-; б) ClO^-.

12.18 а) и г), так как они содержат способный восстанавливаться катион вместе с сильным окислителем — анионом ClO_4^-.

12.19 Он быстро улетучивается из атмосферы.

12.20 а) He; б) Xe; в) Ar.

12.21 а) $Xe + F_2 \rightarrow XeF_2$ (на свету); б) $Xe + 3F_2 \rightarrow XeF_6$, высокое давление F_2, 300°C; в) $XeF_6 + 3H_2O \rightarrow XeO_3 + 6HF$.

12.22 а) XeF_4 (плоско-квадратная); б) XeF_2 (линейная); в) XeO_3 (пирамидальная); г) IF^+.

12.23 а) Все три частицы имеют одну связывающую электронную пару и октет у каждого атома. Формальные заряды: Cl(0), O(−1); Br(0); Xe(+1), F(0);

б) они изолобальны; в) все они проявляют электрофильные свойства, причем $ClO^- < Br_2 < XeF^+$. Формально положительный заряд на XeF^+ согласуется с его свойствами кислоты Льюиса и электрофила.

12.24 а) Восемь электронных пар вокруг атома Xe, одна пара свободная; б) такая конфигурация может привести к образованию квадратной антипризмы (**17**, т. 1, с. 342) или додекаэдра (**18**, т. 1, с. 343) с одной незанятой вершиной. Если неподеленная электронная пара стереохимически неактивна, может реализоваться типичная 7-координационная структура: пентагональная бипирамида (**13**, т. 1, с. 342) или одношапочный октаэдр (**14**, т. 1, с. 342). Последние две структуры наиболее вероятны.

ГЛАВА 13

Вопросы

13.1 ^{1}F, ^{3}F.

13.2 а) ^{3}P; б) ^{2}D.

13.3 $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$, $^3A_{2g}$ и $^1T_{2g}$, ^1E_g.

13.4 17 500 см$^{-1}$ и 22 400 см$^{-1}$.

13.5 С $^4A_{2g}$ на ^2E_g, $^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$ и на лиганд.

13.6 Дополнительная полоса.

Упражнения

13.1 а) ^{6}S; б) ^{3}F; в) ^{2}D; г) ^{3}P.

13.2 а) ^{3}F; б) ^{5}D; в) ^{6}S.

13.3 а) ^{2}S; б) ^{3}P (основной), ^{1}D, ^{1}S.

13.4 $3p^5$: Cl; $4d^{10}$: Cd^{2+}.

13.5 B^+: ^{1}S; Na: ^{2}S; Ti^{2+}: ^{3}F; Ag^+: ^{1}S.

13.6 $B = 861$ см$^{-1}$, $C = 3168$ см$^{-1}$.

13.7 d^6, $^1A_{1g}$; d^1, $^2T_{2g}$; d^5, $^6A_{1g}$.

13.8 Из диаграммы Танабе–Сугано: а) $B \approx 770$ см$^{-1}$, $\Delta_o \approx 8500$ см$^{-1}$; б) $B \approx 720$ см$^{-1}$, $\Delta_o \approx 10\,750$ см$^{-1}$.

13.9 $^5T_{2g}$, перенос заряда ПЗЛМ.

13.10 Слабые: запрещенные по спину переходы поля лигандов; средние: разрешенные по спину переходы поля лигандов; сильные: переходы с переносом заряда.

13.11 У $[FeF_6]^{3-}$ только один запрещенный по спину переход поля лигандов; у $[CoF_6]^{3-}$ есть переход $^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$, разрешенный по спину.

13.12 CN^- является более ковалентным.

13.13 Запрещенная по спину полоса поля лигандов, две разрешенные по спину полосы поля лигандов и полоса ПЗЛМ соответственно.

13.14 Высокоспиновое состояние d^5 имеет только запрещенные по спину полосы поля лигандов.

13.15 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$: слабые полосы поля лигандов; CrO_4^{2-}: разрешенные полосы ПЗЛМ.

13.16 a_{1g}; а) d_{xz}, d_{yz}; б) d_{z^2}; в) (низшая) xy; (xz, yz), z^2, $x^2 - y^2$ (высшая по энергии).

13.17 Mn(VII) обладает конфигурацией d^0 и не имеет полос поля лиганда.

13.18 Две полосы ПЗЛМ соответствуют переходам на t_{2g}- и e_g-орбитали. Разность между ними составляет $\Delta_т$.

13.19 Перенос заряда металл–металл.

13.20 Sm^{2+}, ^{7}F; Eu^{2+}, ^{8}S; Yb^{2+}, ^{1}S.

ГЛАВА 14

Вопросы

14.1 5,1 л/(моль·с).

14.2 $[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{PPh_3} [Pt(PPh_3)Cl_3]^- \xrightarrow{NH_3}$ *транс*-$[Pt(NH_3)(PPh_3)Cl_2]$;

$[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{NH_3} [Pt(NH_3)Cl_3]^- \xrightarrow{PPh_3}$ *цис*-$[Pt(NH_3)(PPh_3)Cl_2]$.

14.3 $K_E \approx 1$, $k = 1{,}2 \cdot 10^2$ с$^{-1}$.

14.4 *цис* : *транс* = 2 : 1.

14.5 $K = 3 \cdot 10^{18}$, $k = 3{,}6 \cdot 10^{10}$ л/(моль·с).

Упражнения

14.1 Нуклеофилы: NH_3, Cl^-, S^{2-}; электрофилы: Ag^+, Al^{3+}.

14.2 *d*.

14.3 а) Стехиометрический; б) истинный механизм.

14.4 Скорость = $k[Mn(H_2O)_6]^{2+}[X^-]/(1 + K_a[X^-])$; варьировать X^-.

14.5 Необходимо разорвать более прочные ковалентные связи для более высоких степеней окисления и более тяжелых металлов.

14.6 Стерические затруднения для нуклеофильной атаки.

14.7 Лимитирующая стадия может быть диссоциативной. Влияние фосфина соответствуют этому заключению.

14.8 Да, благоприятно образование интермедиата типа *A*.

14.9 $[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{NH_3} [Pt(NH_3)Cl_3]^- \xrightarrow{NO_2^-}$ *цис*-$[Pt(NH_3)Cl_2(NO_2)]$,
$[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{NO_2^-} [Pt(NO_2)Cl_3]^- \xrightarrow{NH_3}$ *транс*-$[Pt(NH_3)Cl_2(NO_2)]$.

14.10 а)–в) Скорость уменьшается; г) скорость увеличивается.

14.11 Участвует сопряженное основание; брёнстедовская кислотность необходима.

14.12 а) *цис*-$[Pt(PR_3)_2Cl_2]$; б) *транс*-$[Pt(PR_3)_2Cl_2]$; в) *транс*-$[Pt(NH_3)(py)Cl_2]$.

14.13 $[Ir(NH_3)_6]^{3+} < [Rh(NH_3)_6]^{3+} < [Co(NH_3)_6]^{3+} < [Ni(OH_2)_6]^{2+} < [Mn(OH_2)_6]^{2+}$.

14.14 а) Уменьшается; б) уменьшается; в) мало влияет; г) уменьшается; д) увеличивается.

14.15 Константа скорости для первой стадии внедрения CO.

14.16 Диссоциативный.

14.17 Внутрисферный механизм подразумевает образование комплекса с мостиковым N_3^-; при внешнесферном механизме мостикового лиганда нет.

14.18 Внутрисферный механизм.

14.19 $[W(CO)_5(NEt_3)]$ 0,4; переходами поля лигандов.

14.20 250 нм.

14.21 Скоростьопределяющая стадия — диссоциация SMe_2.

ГЛАВА 15

Вопросы

15.1 $Mg + HgMe_2 \rightarrow MgMe_2 \rightarrow Hg$.

15.2 Гомолитическое расщепление связи $Pb{-}CH_3$.

15.3 Мостиковые атомы хлора и концевые группы ^iBu.

15.4 Меньшая силовая постоянная изгиба фрагмента Si–O–Si.

15.5 $Al_2Me_6 + 6MeOH \rightarrow 2Al(OMe)_3 + 6CH_4$;
$SiMe_4 + MeOH$ (реакция не идет); $SiCl_4 + 4MeOH \rightarrow Si(OMe)_4 + 4HCl$.

15.6 GeH_4, GeR_4; AsH_3, AsR_3. Водородные и алкильные соединения подобны для каждого элемента. Этот факт может отражать близость электроотрицательности водорода и углерода.

Упражнения

15.1 Металлоорганические: а), в), г) и ж), потому что каждое соединение содержит связь углерод–металл (металлоид).

15.2 Проверьте по рис. 15.1 и табл. 15.2.

15.3 а) $BiMe_3$, триметилвисмутан; б) $SiPh_4$, тетрафенилкремний(IV); в) $[AsPh_4][Br]$, бромид тетрафенилмышьяка(1+); г) $K[BPh_4]$, тетрафенилборат(1−) калия.

15.4 а) Триэтилсилан (тетраэдрический, мономерный, "электроноточный"); б) дифенилхлорборан (тригональный, мономерный, электронодефицитный); в) тетрафенилдихлороалюминий (два мостика Al–Cl–Al, при этом строении "электроноточный"); г) этиллитий или, более точно, тетраэтилтетралитий (тетраэдр Li_4, окруженный этильными группами, углеродные атомы служат мостиками над каждой гранью, электронодефицитный); метилрубидий, солеобразный.

15.5 а) Атомы Li образуют тетраэдр, над каждой гранью которого расположена метильная группа (структура **2**); б) плоское треугольное окружение атома B атомами C; в) четыре концевых и две мостиковых метильных группы, структура подобна диборану; г) тетраэдр; д) пирамида; е) псевдотетраэдр.

15.6 Маленький атом B связан с тремя метильными группами. Более крупный атом Al образует димер, в котором Al связан с четырьмя атомами C. Хотя Ga подобен по размеру алюминию, $GaMe_3$ не ассоциируется в димеры. $GeMe_4$ — простая тетраэдрическая молекула. $InMe_3$ мономерен в растворе.

15.7 1) а), б), в), д); 2) а), в), г), д); 3) $AsMe_3$; 4) а), б), в), д).

15.8 а) $2AsCl_3 + 3ZnMe_2 \rightarrow 2AsMe_3 + 3ZnCl_2$;
$SiPh_2Cl_2 + ZnMe_2 \rightarrow ZnCl_2 + SiMe_2Ph_2$;
б) $NH_3 + BMe_3 \rightarrow H_3NBMe_3$;
в) $AsMe_3 + [HgMe][BF_4] \rightarrow [Me_3AsHgMe][BF_4]$.

15.9 а) $Mg + MeBr \rightarrow MeMgBr$, активный металл (Mg);
б) $3HgMe_2 + 2Al \rightarrow 3Hg + Al_2Me_6$, металлоорганическое соединение менее активного металла и более активный металл;
в) $3Li_4Me_4 + 4BCl_3 \rightarrow 4BMe_3 + 12LiCl$, металлоорганическое соединение более активного металла с галогенидом металла (металлоида).

15.10 а) $Na[C_{10}H_8]$, меньшая делокализация (стабилизация) в анионе;
б) $Na_2[C_{10}H_8]$ анион в большей степени восстановлен.

15.11 а) $Ca + HgMe_2 \rightarrow CaMe_2 + Hg$, Ca более электроположителен, чем Hg; б) реакция не идет, Hg более электроотрицательна, чем Zn; в) $Li_4Me_4 + 4SiPh_3Cl \rightarrow 4LiCl + 4SiPh_3Me$, Me^- предпочитает более электроотрицательные элементы; г) реакция не идет, соотношение противоположно в); д) $SiMe_3H + C_2H_4 \rightarrow SiMe_3Et$, гидросилилирование.

15.12 а) $Si + 2MeCl \rightarrow SiMe_2Cl_2$ (повышенная температура и медный катализатор); б) $2SiCl_2Me_2 \rightleftharpoons SiClMe_3 + SiCl_3Me$ (нагревание).

15.13 Реакция получения $SiCl_2Me_2$ дана в 15.12,а), затем гидролиз: $4SiMe_2Cl_2 + 4H_2O \rightarrow (SiMe_2O)_4 + 8HCl$, $n(SiMe_2O)_4 \rightarrow 4(-Si-O-)_n$, катализатор — H_2SO_4.

15.14 Группа 13: преобладающая степень окисления +3, только для Tl(I) известны металлоорганические соединения; группа 14: преобладающая степень окисления +4. Известны соединения Sn(II) и Pb(II); группа 15: преобладающая степень окисления +3, известны соединения As(V) и Sb(V).

15.15 а) Энтальпия связи M–C уменьшается вниз по группе; б) льюисовская кислотность уменьшается от AlR_3 к TlR_3; в) основные свойства центрального атома металла возможны только в группе 15 — соединения $:ER_3$, порядок основности: As > Sb > Bi.

15.16 а) $PbMe_4 > SiMe_4$; б) $BMe_3 > Li_4Me_4 > SiMeCl_3 \gg SiMe_4$;
в) $AsMe_3 \ggg SiMe_4$; г) $Li_4Me_4 \gg HgMe_2$.

15.17 а) Аппаратура Шленка; б) BMe_3 летуч, вакуумная система или растворы в аппаратуре Шленка; в) аппаратура Шленка; г) открытая посуда; д) открытая посуда.

15.18 Делокализованные разрыхляющие σ-орбитали.

15.19 $3SiR_2Cl_2 + 6Na \rightarrow Si_3R_6 + 6NaCl$, $Si_3R_6 \xrightarrow{h\nu} R_2Si{=}SiR_2$, R должен быть достаточно объемным.

ГЛАВА 16

Вопросы

16.1 Нет (20 электронов).

16.2 +1.

16.3 Только мостиковые.

16.4 $P(CH_3)_3$, меньше стерических затруднений.

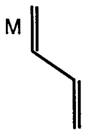
16.5 Получение $[Mn(CO)_5]^-$ действием натрия (т. 2, с. 176), затем получение $Mn(CO)_5CH_3$ взаимодействием с CH_3I (т. 2, с. 178), миграционное внедрение с $L = PPh_3$ (т. 2, с. 180).

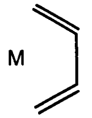
16.6 Малые изменения.

16.7 КВЭ = 60; тетраэдр Fe_4 с Cp над каждой вершиной и CO над каждой гранью.

Упражнения

16.1 а) Пентакарбонилжелезо(0); б) тетракарбонилникель(0); в) гексакарбонилмолибден(0); г) декакарбонилдимарганец(0); д) гексакарбонилванадий(0); е) трихлороэтиленплатинат(II).

16.2 а)


б)


16.3 а) +3; б) 0; в) −2; г) 0.

16.4 От а) до г) 18 электронов и в 16.1, и в 16.3; $V(CO)_6$ — 17e⁻, это не влияет на строение, легко восстанавливается; $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$ — 16e⁻, плоско-квадратный; $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe][BF_4]$, 17e⁻, слегка удлиненная связь Fe–C; легко восстанавливается.

16.5 Прямое взаимодействие, восстановительное карбонилирование.

16.6 $Fe + 5CO \xrightarrow{\text{высокое давление}} Fe(CO)_5$;

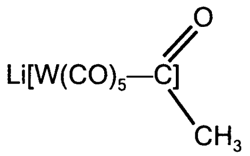
diphos + $Fe(CO)_5 \rightarrow Fe(CO)_3$(diphos) + 2CO.

16.7 $C_s(3)$; $C_{3v}(2)$; $D_{3h}(1)$.

16.8 Ni_3 — треугольник, каждый атом Ni координирован циклом Cp, CO располагаются выше и ниже плоскости Ni_3 и параллельны; $18\frac{1}{3}e^-$ на каждый атом Ni, отклонения от правила 18-ти электронов обычны для элементов 10-й группы.

16.9 б) Реагирует по ассоциативному механизму.

16.10 а) $[Fe(CO)_4]^{2-}$ более отрицательный комплекс и более основный;
б) $[Re(CO)_5]^-$, более тяжелый металл, более основный.

16.11 Продукты: а)


б) $AlBr_3$ координируется к мостиковым лигандам CO.

16.12 а) η^2; б) η^1, η^3, η^5; в) η^2, η^4, η^6; на практике наблюдается последний случай; г) η^2, η^4; д) η^2, η^4, η^6, η^8.

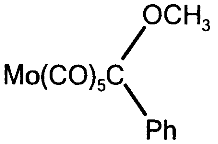
16.13 а) 16-Электронный “сэндвич”; б) 18 e⁻; в) 18 e⁻.

16.14 а) Fe, Ru, Os; б) Mn, Co; в) Cr, Fe, Ni; г) см. табл. 16.3.

16.15 а) 3; б) 2; в) 12.

16.16 См. т. 2, с. 180–181 и 188–191.

16.17 Получение $Mn(CO)_5^-$ (т. 2, с. 176), протонирование действием HCl.

16.18


16.19 а) PF_3 — π-акцепторный лиганд (увеличивает ν(CO)), $P(CH_3)_3$ — σ-донорный лиганд (уменьшает ν(CO)); б) Cp* — более сильный донор, следовательно, ν(CO) меньше.

16.20 $RuCp_2$ (18 e⁻) более устойчив, чем $RhCp_2$ (19 e⁻);
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe + CH_3C(O)Cl \xrightarrow{AlCl_3} (\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4COCH_3)Fe + HCl$.

16.21 $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe + LiBu \rightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4Li)Fe + BuH$,
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4Li)Fe + ClC(O)CH_3 \rightarrow$
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4C(O)CH_3)Fe + LiCl$.

16.22 См. дополнение 4.

16.23 C_5H_6 является четырехэлектронным тетрагапто-лигандом. Его образование понижает число электронов у атома Ni до 18; при протонировании Fe в $FeCp_2$ у атома Fe сохраняется 18 электронов.

16.24 а) Атака H_2O на углеродный атом CF_2 с последующим отщеплением HF; б) элиминирование β-H.

16.25 а) Группы 6–9: устойчивые Cp-соединения; группы 3 и 4: C—H-внедрение; б) в группах 6–8; MH более кислотная, чем в группах 3 и 4; в) правило 18 электронов нарушается для многих металлов групп 3 и 4 и некоторых металлов группы 9.

16.26 а) Октаэдрический (86); тригонально-призматический (90); б) нет;
в) $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$, КВЭ = 86, октаэдрический;
$[Co_6C(CO)_{16}]^{2-}$, КВЭ = 92, тригонально-призматический.

16.27 а) $Si(CH_3)$; б) I.

16.28 $Co_4(CO)_{12}$ имеет более слабые связи MM.

ГЛАВА 17

Вопросы

17.1 Скорость уменьшится.

17.2 Одна полоса при 1465 $см^{-1}$.

17.3 Нет, поскольку отсутствуют кислотные центры.

Упражнения

17.1 а) Каталитическая; б), в) некаталитические.

17.2 См. т. 2 а) с. 218, б) с. 221; в) с. 216; г) с. 218–219; д) с. 240.

17.3 а),в) Гомогенный; б) гетерогенный.

17.4 Достигнуты технологически: г); термодинамически запрещены: а) и б); необходимы дополнительные исследования: в).

17.5 Добавление PPh_3 понижает равновесную концентрацию $RhClL_2(Sol)$.

17.6 Стерические затруднения приводят к низкой концентрации комплекса (*в*) (см. цикл 17.2).

17.7 Образование (*а*) или (*в*) при добавлении фосфина может стать лимитирующей стадией.

17.8 Атака координированного OH^- приводит к одному энантиомеру, атака OH^- из раствора — к другому.

17.9 Координация муравьиной кислоты с отщеплением L, восстановительное отщепление H_2, окислительное присоединение HCOOH и отщепление CO_2.

17.10 Нитрид титана слишком устойчив.

17.11 а) Дополнительный протон необходим для компенсации заряда Al^{3+}, замещающего Si^{4+}; б) Ga(III), Sc(III), Fe(III).

17.12 а) При 900°C — кислота Льюиса; б) силикагель — более сильная кислота Брёнстеда; в) ZSM-5 в отличие от силикагеля обладает упорядоченной структурой.

17.13 Чтобы получить высокую площадь поверхности.

17.14 См. т. 2, с. 252.

17.15 Сначала хемосорбция в виде $C^*H_2C^*HC(CH_3)_2CH_2CH_3$, обмен H на D у атомов углерода, связанных с поверхностью (C^*), диссоциация (посредством восстановительного элиминирования).

17.16 CO очень прочно связывается с поверхностью и блокирует места присоединения H_2.

ГЛАВА 18

Вопросы

18.1 Вакансии как в катионных, так и в анионных позициях.

18.2 Уменьшение толщины проводящего слоя сильнее затрудняет движение более крупных катионов.

18.3 Cr(III) в октаэдрических позициях обеспечивает максимальную ЭСПЛ.

Упражнения

18.1 Дефект Френкеля — ион в междоузлии; дефект Шоттки — вакансии; нет.

18.2 а) NiO; б) PbF_2; в) Fe_2O_3.

18.3 Собственные в чистом веществе; примесные.

18.4 См. рис. 18.22; Na^+ находится в центре ячейки.

18.5 Возможны оба случая. Разупорядоченные — дефекты, упорядоченные — новая фаза.

18.6 См. рис. 18.16, где показаны междоузельные позиции; треугольник из атомов кислорода.

18.7 TiO: вакансии в позициях Ti и O; FeO: Fe^{3+} в междоузлиях и вакансии в позициях Fe^{2+}.

18.8 Электронная микроскопия, дифракция электронов.

18.9 а) NiO (MnO окисляется гораздо легче, чем можно предположить на основе потенциалов в растворе); б) NiO.

18.10 TiO — металл, NiO — полупроводник.

18.11 Положительный серебряный электрод: Ag(тв.) $\to$ Ag^+(в AgI) + e^- (внешняя цепь); электролит (AgI): Ag^+ мигрирует к отрицательному электроду; отрицательный серебряный электрод: Ag^+(в AgI) $\to$ Ag(тв.).

18.12 Положительный электрод теряет 108 г, AgI не меняется, отрицательный электрод приобретает 108 г.

18.13 Ферромагнетик: домены параллельных спинов; антиферромагнетик: домены антипараллельных спинов.

18.14 В структуре обращенной шпинели Fe[CoFe] с Co^{2+} и Fe^{3+}; у иона Co^{2+} (d^7) ожидаются 3 неспаренных электрона (октаэдрическое окружение). Структура, по-видимому, близка к обращенной шпинели.

18.15 См. т. 2, с. 287–288.

ГЛАВА 19

Вопросы

19.1 Расстояние 1,24 Å лишь немного больше, чем в молекуле O_2, т. е. перенос электрона несуществен; 1,26 Å несколько меньше, чем в O_2^-, т. е. переносится практически 1 электрон; 1,47 Å близко к O_2^{2-}, т. е. переносится по одному электрону от каждого атома кобальта; 1,30 Å несколько больше, чем в O_2^-, т. е. оба атома в сумме отдают один электрон.

19.2 Cu^{2+} активно вступает в окислительно-восстановительные реакции, прочно связывает лиганды, легко их обменивает и имеет нежесткую (подвижную) координационную геометрию.

19.3 Средняя степень окисления железа во втором комплексе 2,5, в первом — 3. Восстановление и образование дисульфидных мостиков может привести к образованию кластеров Fe_4 из Fe_2.

19.4 В первом и шестом примерах $E°$ одинаковы, но разница в R в 2 Å соответствует изменению скорости на 2 порядка. Сравнение третьего и восьмого примеров приводит к тому же выводу. Однако различие в скорости между четвертым и девятым примерами всего на один порядок, хотя R различается вдвое. Соответствие теории Маркуса качественное.

19.5 При геометрии C_{4v} порядок d-орбиталей следующий: $xz, yz < xy < z^2 < x^2 - y^2$, т. е. конфигурация: $(xz)^1(yz)^1(xy)^1(z^2)^1(x^2 - y^2)^1$.

Упражнения

19.1 Кислород: вода, аминокислоты, костные фосфаты; азот: белки и нуклеиновые кислоты; калий: протоплазма, активация гидролиза фосфорилированных биомолекул; кальций: кости, раковины и другие структурные материалы.

19.2 Карбоксилатные боковые цепочки полипептидов в случае кальция; имидазольные боковые цепочки гистидиновых остатков полипептидов и порфириновые макроциклы в случае железа.

19.3 Нейтральный O_2; формально двойная связь, триплет; O_2^-: связь полуторная, длиннее, дублет; O_2^{2-} самая длинная одинарная связь, синглет.

19.4 Влево для HbO_2; вправо для Mb при низких давлениях кислорода, влево при высоких.

19.5 CO прочно связывается и блокирует транспортные центры гемоглобина.

19.6 Нуклеофил — азотный конец полипептида; место атаки — координированная карбонильная группа.

19.7 а) Высокоспиновая $t_{2g}^4 e_g^2$, низкоспиновая t_{2g}^6;
б) высокоспиновая для H_2O, низкоспиновая для PPh_3.

19.8 Переменная степень окисления.

19.9 Конфигурации этих степеней окисления не согласуются. Они связывают субстраты.

19.10 Специфичность связывания обусловливается близким контактом и контролем энергии внутрисферной перестройки.

19.11 См. текст.

19.12 Образование мостиков Fe–O–O–Fe.

19.13 а) $ZnOH_2$ отдает протон для активации атаки –OH;
б) Zn–O=C активирует нуклеофильную атаку на атом углерода.

19.14 Образование O_2 требует передачи 4 электронов на 4 атома Mn, заряд которых уменьшается на 1.

19.15 Хлорофилл – порфирин π^*, цитохром — Fe(II). Mg использовать нельзя, поскольку Mg(III) не существует.

19.16 56,5%.

19.17 Имидазольные кольца, порфирины, дигидропорфирины и коррины.

19.18 Ca^{2+}, Zn^{2+} и Cu^{2+} образуют более лабильные комплексы, чем Be^{2+}, Al^{3+} и Cr^{3+}.

19.19 Чтобы предотвратить образование μ-O^{2-}-дипорфиринового комплекса.

19.20 Гемоглобин содержит 4 субъединицы по сравнению с одной у миоглобина, поэтому гемоглобин обнаруживает кооперативный эффект и зависимость связывания кислорода от pH.

19.21 CO связывается с атомом железа и блокирует координацию и транспорт O_2.

19.22 Граничная льюисовская активность, прочное связывание лигандов, быстрые реакции лигандного обмена.

19.23 Небольшая структурная реорганизация приводит к быстрой внешнесферной передаче электрона.

19.24 Октаэдрические комплексы с преимущественно кислородсодержащими лигандами.

19.25 Ионы марганца активны в окислительно-восстановительных реакциях и более жесткие льюисовские кислоты, чем ионы никеля и меди.

* * *

Благодарности правообладателям за предоставление рисунков

Рис. Д2.1 из [Solid state chemistry techniques, eds. A. K. Cheetham, P. Day. Oxford University Press, 1987]; рис. Д2.2 из [*Manoli J. M., Potash C., Begeaur J. M., Griffith W. P.* J. Chem. Soc., Dalton, 192 (1980)], The Royal Society of Chemistry; рис. 15.5 из [*Fink M. J., Michalczyk M. J., Haller K. J., West R., Michl J.*, Organometallics, **3**, 793 (1984)], American Chemical Society; рис. 2.17 и рис. 9.18 из [*Corbett J. D.*, Acc. Chem. Res., **14**, 239 (1981)], American Chemical Society; рис. 17.9 из [*Somorjai G. A.*, Chemistry in two dimensions, Cornell University Press, Ithaca, NY]; рис. 18.8 из [*Iijims S.*, J. Solid State Chem., **14**, 52 (1975)], Academic Press; рис. 18.38 и рис. 18.39 из [*Hubanks T., Hoffman R.*, J. Am. Chem. Soc., **105**, 1152 (1983)], American Chemical Society; рис. 4.27 из [*Layton R., Sinks D. W., Durig J. R.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1965 (1966)]; рис. 7.19 из [*Higgenson B. R., Loyd D. R., Burroughs P., Gibson D. M., Orchard A. F.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, **69**, 1659 (1973)]; рис. 9.9 из [*Dawes S. B., Ward D. L., Huang R. H., Dye J. L.*, J. Am. Chem. Soc., **108**, 3534 (1986)]; рис. 9.30 из [Nuclear magnetic resonance shift reagents, ed. R. E. Sievers, Academic Press, N.Y., 1973]; рис. 9.32 из [Chemistry of actinide elements, eds. J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. Morss, Chapman and Hall, 1986]; рис. 8.5 из [*Colthup N. B., Daly L. H., Wiberly S. E.*, Introduction to infrared and Raman spectroscopy, Academic Press, 1975]; рис. Д15.1 Lab Conco, Kansas City, MO; [*Michalczyk J., Haller K. J., West R., Michl J.*, Organometallics, 3], рис. 15.6 из [*West R.*, Angew. Chemie Int. Ed. Engl, **26**, 1201 (1983)]; рис. 13.18 из [*Maki A. H., McGarvey B. R.*, J. Chem. Phys., **29**, 35 (1958)]; рис. 18.25 из [*Etourneau J.*, Superconducting materials, Chapter 3 in Solid state chemistry: compounds, ed. A. K. Cheetham, P. Day, Oxford University Press, 1992].

ФОРМУЛЬНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Ag

Ag^{2+} **1** 306
$[Ag(CH_2Cl_2)][OTeF_5]$ **1** 614
Ag_2HgI_4 **2** 272
AgI **1** 81
$[Ag(NH_3)_2]^+$ **1** 480
$Ag(NO_3)$ **1** 552
  $[C_6H_6Ag]^+$ **1** 255
  $KAgF_4$ **1** 638
  $RbAg_4I_5$ **2** 273

Al

AlB_2 **1** 529, 575
$[Al(BH_4)_3]$ **1** 427
Al_4C_3 **1** 564
$Al_2(CH_3)_6$ **2** 111, 124–125
$Al(C_2H_5)_3$ **2** 126
$Al(C_4H_9)_3$ **2** 127
$Al_2(C_2H_5)_4H_2$ **1** 429
Al_2Cl_6 **1** 256
$AlCl_3$ **1** 492
AlF_3 **1** 492
Al_2O_3 **1** 247, 286, 289–290, 493; **2** 240–241, 273, 278
$[AlO_4]^{5-}$ **1** 250
$[AlO_4(Al(OH)_2)_{12}]^{7+}$ **1** 250
$Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$ **1** 570
$AlPO_4$ **1** 575
$Al(mes)_3$ **2** 125
  $(C_2H_5)_3NAlCl_3$ **1** 494
  $[(CH_3)_3N]_2AlH_3$ **1** 429
  $Cl_3Al(N(CH_3)_3)_2$ **1** 493
  $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$ **1** 571
  $KAlSi_3O_8$ **1** 571
  $LiAlCl_4$ **1** 418, 431
  $LiAlF_4$ **1** 422
  $LiAlH_4$ **1** 418, 421–422, 428–431
  $Li[Al(OEt)_4](thf)$ **1** 421
  $MgAl_2O_4$ **1** 84; **2** 280
  Na_3AlF_6 **1** 290, 492
  $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$ **1** 574
  $NaAlSi_3O_8$ **1** 571

As

$As(CH_3)_3$ **2** 102
$As(C_6H_5)_3$ **1** 434
$As_2(CH_3)_4Br$ **2** 145
$AsCl_4^-$ **1** 592
As_2O_3 **1** 602
  $GaAs$ **1** 434

Au

$[Au(CN)_2]^-$ **1** 291
$AuCl_3$ **1** 552
$[AuI_2]^-$ **1** 481
  Cu_3Au **1** 76

B

B_{12} **1** 518
$B_2(Bu)_4$ **1** 523
$B_{10}C_2H_{12}$ **1** 542–543
$[B_3C_2H_5]^{4-}$ **1** 544; **2** 193
$B(CH_3)_3$ **1** 255, 522; **2** 98, 123
$B_4C_2H_6$ **1** 542
$B(C_6H_5)_3$ **2** 112
$B(CH_3)_2(C_4H_9)$ **2** 124
$B_{10}C_2H_{10}(COOH)_2$ **1** 543
$B_{10}C_2H_{10}(NO)_2$ **1** 543
$B_{10}C_2H_{10}(Si(CH_3)_3)_2$ **1** 545
$B(C_2H_5)_3(OEt_2)$ **1** 413
B_2Cl_4 **1** 522
B_4Cl_4 **1** 522
BF_3 **1** 111, 128, 198, 200, 208, 257, 262, 420, 519–522
$[BF_4]^-$ **1** 110, 521, 652
$B_{10}H_{14}$ **1** 531, 539
$[B_{12}H_{12}]^{2-}$ **1** 532–533
B_2H_6 **1** 163, 198, 406, 415, 421–422, 424–426, 530
BH_3 **1** 424–425; **2** 102
BH_4^- **1** 426
B_4H_{10} **1** 531-532, 536–539
B_5H_9 **1** 531, 533, 535–536, 539–540
$[B_6H_6]^{2-}$ **1** 531, 533–536, 542

B_5H_{11} **1** 531–533
B_6H_{10} **1** 531
$[B_{11}H_{11}AlCH_3]^{2-}$ **1** 541
BN **1** 524–525
BO **1** 120
B_2O_3 **1** 519, 524
$[B_3O_6]^{3-}$ **1** 524
$B(OCH_3)_3$ **1** 523
$B(OH)_3$ **1** 424
$[B_3O_3(OH)_4]^-$ **1** 524
  CaB_6 **1** 529
  $CH_3CH_2BH_2$ **1** 425
  $Cl_2BCH_2CH_2BCl_2$ **1** 523
  $Cl_3B_3N_3H_3$ **1** 527–528
  $Cl_3B_3N_3H_9$ **1** 527
  $F_3BS(CH_3)_2$ **1** 425
  $H_3BN(CH_3)_3$ **1** 425, 526
  $H_3B_3N_3H_3$ **1** 527
  H_2NBH_2 **1** 526
  H_3NBH_3 **1** 526
  H_3NBH_2COOH **1** 526
  $H_2OB(OH)_3$ **1** 523
  KBH_4 **1** 426
  $K[B_{11}H_{14}]$ **1** 539
  $Li[B(CH_3)_4]$ **1** 522
  $Li[B(C_6H_5)_4]$ **2** 112
  $LiBH_4$ **1** 422, 426
  $Li[BH_4](OEt_2)$ **1** 420
  $Li[B_{11}H_{14}]$ **1** 541
  $Li_2[B_{12}H_{12}]$ **1** 541
  $Li[BH(CH_3)_3](OEt_2)$ **1** 420
  $NaBH_4$ **1** 427
  $Na_2B_4O_5(OH)_4$ **1** 518
  $Na[HB(C_2H_5)_3](OEt_2)$ **1** 413
  $N_3B_3H_{12}$ **1** 526
  $[NO][BF_4]$ **1** 598
  $[Zr(BH_4)_4]$ **1** 427

Ba

$BaBiO_3$ **2** 289
$BaPbO_3$ **2** 289
$BaSO_4$ **1** 448
  $YBa_2Cu_3O_7$ **2** 287–288

Be

Be **1** 446, 448
$Be_3Al_2Si_6O_{18}$ **1** 568
Be_2C **1** 115, 564
$Be(CH_3)_2$ **2** 117
$Be(C_5H_5)_2$ **2** 117
$BeCO_3$ **1** 450
BeH_2 **1** 167–169
BeO **1** 448
$Be_4O(O_2CCH_3)_6$ **1** 450

Bi

Bi **1** 586–587
Bi_4^{2-} **1** 621
$([BiBr_3]^{2-})_n$ **1** 591
$[Bi_2Cl_8]^{2-}$ **1** 498
BiF_3 **1** 498
BiF_5 **1** 589, 638
Bi_2O_3 **1** 602
$Bi(OC_2H_4OCH_3)_3$ **1** 498
$[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ **1** 498–499
  $NaBiO_3$ **1** 497

Br

Br_2 **1** 404, 634
BrF_3 **1** 643
$[BrF_4]^-$ **1** 648
BrF_5 **1** 641–642
BrO_3^- **1** 660
BrO_4^- **1** 662
  $(CH_3)_2COBr_2$ **1** 262
  $CsBrF_4$ **1** 643
  SiBrClFI **1** 198

C

C_{60} **1** 199, 549–551
CBr_4 **1** 555–556
CCl_4 **1** 555–556, 658
CF_4 **1** 555–556
C_2F_4 **1** 664
$[(CF_3CF_2O)_2PN]_n$ **1** 605
CF_3SO_3H **1** 243
CH_4 **1** 124, 195–196, 198, 202–203, 407, 426

C_2H_2 **1** 198
C_2H_6 **1** 196
C_3H_8 **1** 429
C_8H_8 **2** 190–191
$[C_6H_6Ag]^+$ **1** 255
$(CH_3)_3AlN(C_2H_5)_3$ **2** 112
$C_6H_4(As(CH_3)_2)_2$ **2** 145
$(CH_3)_2AsI$ **2** 144
CH_2BrCl **1** 197
CHBrClF **1** 197
$CH_3CH_2BH_2$ **1** 425
$CH_3CH_2SiH_3$ **1** 432
$[CH_3(CN)]$ **1** 270
$(CH_3)_2CO$ **1** 662
$(CH_3)_2COBr_2$ **1** 262
$((CH_3)_3CO)_3WW(OCMe_3)_3$ **1** 464
$CHClF_2$ **1** 663
CH_3MgBr **2** 104
$[CH_3Mn(CO)_4PPh_3]$ **2** 76
$(C_2H_5)NAlCl_3$ **1** 494
$[(CH_3)_3N]_2AlH_3$ **1** 428–429
$[(CH_3)_2NCHO]$ **1** 270
$[(CH_3)_3N]_2GaH_3$ **1** 428
$((CH_3)_2N)_3PO$ **1** 605
$(C_4H_9)_4N]_2[Re_2Cl_8]$ **2** 43
$[((CH_3)_2N)_3WWCl(N(CH_3)_2)_2]$ **1** 475
C_2H_5OH **1** 421
$[(CH_3O)_2PN]_4$ **1** 606
$[(CH_3)_2PN]_3$ **1** 605
$(CH_3)_3PbH$ **1** 432
$(CH_3)_2SO$ **1** 238–239, 270–271
$(CH_3)_3SiCl$ **1** 639
$(CH_3)_3SiCN$ **1** 639
$((CH_3)_3Si)_2NH$ **2** 134
$[(CH_3)_2SiO]_3$ **1** 605
$[(CH_3)_2SiO]_4$ **2** 134
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ **2** 130, 134
$(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$ **1** 469
$(CN)_2$ **1** 639
C_6N_4 **1** 256
CO **1** 110, 147–151, 557–559; **2** 161–162
CO_2 **1** 124, 193–194, 198, 221, 245–246, 255, 557–561
$C_2O_4^{2-}$ **1** 596–597
$(CO)_5MnSnCl_3$ **1** 258
$CO(NH_2)_2$ **1** 560–561
CS_2 **1** 560
$(C_{24})^+SO_3(OH)^-$ **1** 548
  $[SO_3CF_3]^-$ **1** 652

Ca

CaB_6 **1** 528–529
CaC_2 **1** 563–565
CaF_2 **1** 80–81, 437, 519, 657
CaH_2 **1** 412
CaO **1** 246; **2** 279
$Ca_5(PO_4)F$ **1** 584
$Ca_5(PO_4)_3OH$ **1** 584
$CaSO_4$ **1** 437, 448
$CaSiO_3$ **1** 584
$CaTiO_3$ **1** 83–84; **2** 282

Cd

$Cd_2(AlCl_4)_2$ **1** 488
$[CdBr_3(OH_2)_3]^-$ **1** 383
CdI_2 **1** 483, 489
CdO **1** 489
CdS **2** 23

Ce

CeH_{2-x} **1** 414
CeH_3 **1** 414
$[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ **1** 343

Cl

Cl_2 **1** 634–635
Cl_4C **1** 555–556
$Cl_3Al(N(CH_3)_3)_2$ **1** 493
Cl_4B_4 **1** 522–523
$Cl_2BCH_2CH_2BCl_2$ **1** 523
$Cl_3B_3N_3H_3$ **1** 527–528
$Cl_3B_3N_3H_9$ **1** 527
Cl_2CO **1** 556–557
ClF **1** 640
ClF_3 **1** 641–644
ClF_6^+ **1** 640
$(ClF_2)(SbF_6)$ **1** 644
$Cl_4GeNCCH_3$ **1** 566
$[ClHCl]^-$ **1** 409

ClO^- **1** 659–660
ClO_2 **1** 649–650
Cl_2O_6 **1** 649
Cl_2O_7 **1** 663
ClO_3^- **1** 660–661
ClO_4^- **1** 110, 651–653, 662
$[Cl_2PN]_3$ **1** 605
$[Cl_2PN]_4$ **1** 605–606
$(Cl_2PN)_n$ **1** 605
$ClSO_3^-$ **1** 660
  CH_2BrCl **1** 197
  $CHBrClF$ **1** 197
  $CHClF_2$ **1** 663
  $SiBrClFI$ **1** 198

Co

Co^{2+} **1** 306, 468
$Co(C_5H_5)_2$ **1** 553
$Co_3(CH)(CO)_9$ **2** 204
$Co(\eta^3\text{-}C_3H_5)(CO)_3$ **2** 189
$[Co_2(CO)_8]$ **2** 166, 171
$Co_4(CO)_{12}$ **1** 133–134; **2** 203, 206
$[Co_6(CO)_{18}]^{2-}$ **1** 115–116
$Co_3(CO)_9CH$ **1** 133–134
$[Co(COCH_3)(CO)_4]$ **2** 178
$[CoCO_3(NH_3)_4]^+$ **1** 352
$CoCl_2{\cdot}6H_2O$ **1** 332
$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ **1** 347, 351
$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ **1** 299; **2** 77
$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ **1** 352
$[CoCl(NH_2)(NH_3)_4]^+$ **2** 74
$[CoCl(OH_2)_5]^+$ **2** 51
$[CoCl(bn)_2(OH_2)]^{2+}$ **2** 68
$[CoCl_2(en)_2]^+$ **1** 353
$[Co(\eta^5\text{-}Cp)_2]$ **2** 159, 196
$[Co(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$ **2** 159
CoF_3 **1** 643, 663
$[CoH(CO)_3]$ **2** 218
$[CoH(CO)_4]$ **2** 231
$[Co(NH_3)_5]^{2+}$ **2** 87
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ **1** 330, 345
$[Co(NH_3)_5(CO_3)]^+$ **1** 560
$[Co(NH_3)_5F]^{2+}$ **1** 559
$[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ **2** 52, 66
$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ **1** 351
$[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$ **1** 347
CoO **2** 275
$[Co(OH_2)_6]^{2+}$ **1** 255
$[Co(OH)(NH_3)_5]^{2+}$ **2** 74
$Co_2(PhC_2Ph)(CO)_6$ **2** 190
$[Co(edta)]^-$ **1** 348
$[Co(en)_3]^{3+}$ **1** 353–354; **2** 34–36
$[Co(salen)(py)]$ **2** 317
  $[S_2MoS_2CoS_2MoS_2]^{2-}$ **1** 486

Cr

Cr^{3+} **2** 32
$Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2$ **2** 190–191
$Cr(CO)_5$ **2** 172
$Cr(CO)_6$ **2** 166
$[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ **2** 23
$[CrCl(OH_2)_5]^{2+}$ **1** 299; **2** 77
$[Cr(\eta^5\text{-}Cp)(CO)_2(PPh_3)]$ **2** 159
CrF_6 **1** 456
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ **2** 7, 14–16
$[Cr(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ **2** 70, 89
Cr_2O_3 **1** 493, 658; **2** 278, 284
$Cr_2O_7^{2-}$ **1** 249, 457, 465–466
CrO_4^{2-} **1** 456–457
$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ **2** 83
$[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ **1** 493; **2** 70
$[Cr(ox)_3^{3-}]$ **1** 204

Cs

$[Cs(18\text{-краун-}6)_2]^+$ **1** 453
$CsBr$ **1** 79
$CsBrF_4$ **1** 643
$CsCl$ **1** 79, 87 ,447
CsH **1** 415
CsI **1** 79
CsI_3 **1** 646
Cs_4O_4 **1** 451
Cs_7O **1** 451

Cu

Cu^{2+} **1** 307–308
Cu_3Au **1** 76
$CuBr$ **1** 638
$[Cu(CN)_2]^-$ **1** 333–334
$CuCl$ **1** 638

$[CuCl_4]^{2-}$ **2** 236
CuF_2 **1** 638
$[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$ **1** 652
CuI **1** 185, 638
$[Cu(NH_3)_2]^+$ **1** 481
$[Cu(NH_3)_2(OH_2)_4]^{2+}$ **1** 383
Cu_2O **1** 185
CuO_4 **2** 288
$[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ **1** 383; **2** 37
Cu_2S **1** 282
$CuZn$ **1** 76

F

F_2 **1** 140, 151
F_3BNH_3 **1** 520
$F_3BS(CH_3)_2$ **1** 425
$F_5TeOTeF_5$ **1** 614
$FXeN(SO_2F)$ **1** 670
$FXeN(SO_2F)_2$ **1** 668–669
  $CHBrClF$ **1** 197
  $CHClF_2$ **1** 663
  ClF **1** 640–641
  ClF_3 **1** 641–643
  ClF_6^+ **1** 640
  $(ClF_2)(SbF_6)$ **1** 644
  CoF_3 **1** 643, 663
  CrF_6 **1** 457
  $CsBrF_4$ **1** 643
  $HN(SO_2F)$ **1** 670
  HSO_3CF_3 **1** 638
  $KAgF_4$ **1** 638
  K_2NiF_4 **2** 285–286
  Na_3AlF_6 **1** 290, 492
  $NaFeF_3$ **2** 281
  Na_3GaF_6 **1** 492
  $[N(CH_3)_4]XeF_5$ **1** 669
  $[NF_4^+][SbF_6^-]$ **1** 589
  OF_2 **1** 609, 649
  ONF **1** 597
  $O_2SF(OH)$ **1** 242–243
  PF_3 **1** 590
  $SiBrClFI$ **1** 198
  $[SiF_6]^{2-}$ **1** 255
  $[SO_3CF_3]^-$ **1** 652

Fe

Fe^{2+} **1** 459
Fe^{3+} **1** 309, 321, 613
Fe_3C **1** 565
$[Fe(C_5H_5)_2]$ **1** 203, 376; **2** 152–154
$[Fe(\eta^4\text{-}C_8H_8)(CO)_3]$ **2** 198
$[Fe(\eta^1\text{-}C_3H_5)(CO)_2(\eta^5\text{-}Cp)]$ **2** 189
$[Fe(CN)_6]^{3-}$ **1** 302, 324
$[Fe(CN)_6]^{4-}4$ **1** 345, 387
$[Fe_2(CO)_9]$ **2** 171, 203
$[Fe_3(CO)_{12}]$ **2** 209
$[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$ **2** 153
$[Fe(CO)_4]^{2-}$ **2** 176
$[Fe(CO)_5]$ **1** 339; **2** 157, 166–167
$[Fe(CO)_3B_4H_8]$ **1** 542
$Fe_2(CO)_4(C_5H_5)_2$ **2** 157
$[Fe_4(CO)_{12}(\mu_3\text{-}COAc)]^-$ **2** 211
$FeCl_3$ **1** 657
$[Fe_4(Co)_{12}(\mu_4\text{-}C)]^{2-}$ **2** 211
$[Fe_4(Co)_{12}(\mu_3\text{-}CO)]^{2-}$ **2** 210
$[Fe(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$ **2** 159
$FeCr_2O_4$ **1** 457
$[Fe(NCS)(OH_2)_5]^{2+}$ **1** 380
FeO **1** 185, 288; **2** 268, 275
Fe_2O_3 **1** 185
FeO_4^{2-} **1** 457
$[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ **1** 240, 324; **2** 79
$Fe(OH)_3$ **1** 321
$[Fe(OH_2)_4(OH)_2]^+$ **1** 250
$[Fe(OH_2)_5OH]^{2+}$ **1** 250
$[Fe_2O(OH_2)_{10}]^{2+}$ **1** 250
FeS **1** 82, 185
FeS_2 **1** 484
$[Fe_4S_4(SCH_2PH)_4]^{2-}$ **2** 328
$[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$ **1** 485
$[Fe^{III}TMPyP]$ **2** 256
$FeTiH_x$ **1** 415
$Fe[ZnFe]_2O_4$ **2** 281
$[Fe(bipy)_2(OH_2)_2]^{2+}$ **1** 382
$[Fe(porph)(Im)_2]$ **2** 319
  $NaFeF_3$ **2** 281
  $Nd_2Fe_{17}B$ **2** 295

Ga

$Ga(C_2H_5)_3$ **2** 111, 128
$Ga(CH_3)_3$ **2** 102, 105
$GaCl_3$ **1** 494
GaF_3 **1** 492
$Ga(NO_3)_3$ **2** 344
Ga_2O_3 **1** 493
$[(CH_3)_3N]_2GaH_3$ **1** 428
$Li[Ga(C_2H_5)_4]$ **2** 128
$LiGaH_4$ **1** 428–429
Na_3GaF_6 **1** 492

Ge

Ge_9^{2-} **1** 621–622
$Ge(CH_3)_4$ **2** 106
$GeCl_4$ **1** 566
$[Ge(\eta^1\text{-}Cp)(CH_3)_3]$ **2** 199
GeH_4 **1** 406, 419, 426, 432
GeO_2 **1** 426
$Cl_4GeNCCH_3$ **1** 566

H

H_2 **1** 110, 137, 198, 401–404, 420–421
H_3 **1** 154–158
H_3^+ **1** 158
$H_3BN(CH_3)_3$ **1** 425, 526
$H_3B_3N_3H_3$ **1** 527
HBr **1** 404
HCN **1** 124, 238
$(H_3C)_3NBF_3$ **1** 406
HCO_3^- **1** 559
H_2CO_3 **2** 322
HCl **1** 198
HClO **1** 308, 311–312
$HClO_3$ **1** 651
$HClO_4$ **1** 650–651
HF **1** 147–148, 231–235, 272, 406–407, 437, 611, 661
HFO **1** 659
H_2NBH_2 **1** 526
H_3NBH_3 **1** 526
H_3NBH_2COOH **1** 526
$HN(SO_2F)$ **1** 670
H_2NSO_2OH **1** 616
H_2O **1** 164–167, 198, 216, 406–408
H_2O_2 **1** 198, 612–613, 661
H_3O^+ **1** 231
$H_9O_4^+$ **1** 231
$H_2OB(OH)_3$ **1** 523
$HOCH_2CH_2NH_2$ **1** 291
HOCl **1** 658
$H_2PO_2^-$ **1** 604
H_3PO_3 **1** 243, 604
H_3PO_4 **1** 319
H_2S **1** 235–236, 291
H_2S_n **1** 436
$H_2S_2O_7$ **1** 260
H_2SO_3 **1** 244-245
H_2SO_4 **1** 240–242, 418
HSO_3^- **1** 614
HSO_3CF_3 **1** 638
H_2SeO_3 **1** 618
$(H_3Si)_3N$ **1** 567

He

HeH^+ **1** 399

Hg

$HgBr_2$ **2** 106
$[Hg(CH_3)_2]$ **1** 333, 489
$Hg(CN)_2$ **1** 488, 489
HgI_2 **1** 489
$Hg(N_3)_2$ **1** 599
HgS **1** 487; **2** 24
$[Hg_2(SMe_2)_6]^{2-}$ **2** 122

I

I_2 **1** 634, 654
IBr **1** 641
ICl **1** 149, 641
I_2Cl_6 **1** 642
IF_7 **1** 638, 641
INO **1** 597
IO_3^- **1** 654, 662
IO_4^- **1** 654–655, 662
$[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$ **1** 652
KIO_3 **1** 631
SiBrClFI **1** 198

In

$InCl_5^{2-}$ **1** 123

Ir

$[IrCl(CO)(NO)(PPh_3)_2]^+$ **2** 164
$[IrCl(CO)(PMe_3)_2]$ **2** 86
$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ **1** 402; **2** 157–158, 174–175
$IrCl_2(H)(CO)(PPh_3)_2$ **2** 181
$[IrCl_3(PMe_3)_3]$ **1** 352

K

$KAgF_4$ **1** 638
$KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$ **1** 571
$KAlSi_3O_8$ **1** 571
$K[B_{11}H_{14}]$ **1** 539
KBH_4 **1** 426
$K[B_9H_{14}]$ **1** 539
K_3C_{60} **1** 550
KC_8 **1** 563
KCl **1** 657
KIO_3 **1** 631
K_2MnO_4 **1** 457
KNH_2 **1** 238
$K_4[Ni_2(CN)_6]$ **1** 452
K_2NiF_4 **2** 286
KO_2 **1** 447
K_2Pb_5 **1** 621
$K_2Pt(CN)_4Br_{0,3}\cdot 3H_2O$ **1** 178–180
$K[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)]$ **2** 186
K_4Si_4 **1** 575
NaK **1** 452

La

$LaNi_5H_6$ **1** 414
$[La(acac)_3(OH_2)_2]$ **1** 502

Li

Li_2 **1** 142–143
$LiAlCl_4$ **1** 418, 431
$LiAlH_4$ **1** 418, 421, 428, 431
$Li[Al(OEt)_4](thf)$ **1** 421
$Li[B(CH_3)_4]$ **1** 522
$Li[B(C_6H_5)_4]$ **2** 112
$Li[B_{11}H_{14}]$ **1** 541
$Li_2[B_{12}H_{12}]$ **1** 541
$LiBH_4$ **1** 422, 426
$Li[BH(CH_3)_3](OEt_2)$ **1** 420
$Li[BH_4](OEt_2)$ **1** 420
$Li_4(CH_3)_4$ **1** 238; **2** 100, 104–105
LiCl **1** 419, 545
LiF **1** 86, 420, 448
$Li[Ga(C_2H_5)_4]$ **2** 128
$LiGaH_4$ **1** 428–429
LiH **1** 419–420, 426
$Li[Mo(COCH_3)(CO)_5]$ **2** 179
Li_3N **1** 418, 446
Li_2O **1** 448
LiOH **1** 418
$LiVS_2$ **2** 300

Ln

$[Ln(OH_2)_n]^{3+}$ **1** 502

Mg

Mg^{2+} **1** 448
MgАТФ **2** 339
$MgAl_2O_4$ **1** 84; **2** 279
MgBrF **2** 123
$[Mg(C_5H_5)_2]$ **1** 376–377
$Mg(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ **2** 99
$MgCO_3$ **1** 100–101
MgO **1** 77, 282
$Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ **1** 570
$MgSO_4$ **1** 448
$MgSiO_3$ **1** 251
$MgZn_2$ **1** 76
$[Mg(edta)(OH_2)]^{2-}$ **1** 450
CH_3MgBr **2** 104

Mn

$MnBr(CO)_5$ **2** 179
$Mn(C_5H_5)_2$ **2** 192
$[Mn(CH_3)(CO)_5]$ **2** 178
$[Mn_2(CO)_{10}]$ **2** 171
$[Mn(CO)_5]^-$ **2** 176
MnF_4 **1** 458
MnO **1** 470; **2** 284
MnO_2 **1** 457

MnO_4^- **1** 295–296, 308, 457; **2** 24
MnO_4^{2-} **1** 457
$[Mn(OH_2)_5SO_4]$ **1** 332
$[CH_3Mn(CO)_4PPh_3]$ **2** 76
$(CO)_5MnSnCl_3$ **1** 258

Mo

$[Mo_2(CH_3CO_2)_4]$ **1** 476
$Mo(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_3$ **2** 154–155
$[Mo(CN)_8]^{3-}$ **1** 343
$Mo(CN)_8]^{4-}$ **1** 460
$[Mo(CO)_6]$ **1** 376–377, 468, 476; **2** 174
$Mo(CO)_5PPh_3$ **2** 174
$MoCl_2$ **1** 473
$[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ **1** 473
$MoFe_7S_8$ **2** 339
$[Mo_6O_{19}]^{2-}$ **1** 467
$Mo_2(O_2P(OC_6H_5)_2)_4$ **2** 89–90
MoS_2 **1** 106, 341, 483; **2** 296–297
$[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ **1** 486, 619–620
$[MoS_4]^{2-}$ **1** 486
Mo_6S_8 **2** 301–302
$[MoS(S_4)_2]^{2-}$ **1** 486
$Li[Mo(COCH_3)(CO)_5]$ **2** 179
$PbMo_6S_8$ **2** 302
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ **1** 467–468
$[S_2MoS_2CoS_2MoS_2]^{2-}$ **1** 486

N

N_2 **1** 139–140, 143
N_2^+ **1** 151
$N_3B_3H_{12}$ **1** 526
$N(CH_3)_3$ **1** 133, 406
$[N(CH_3)_4]_2[Cl_3Ga_2Cl_3]$ **1** 494
$[N(CH_3)_4]XeF_5$ **1** 669
$[NCS]^-$ **1** 346
NCl_3 **1** 589
NF_4^+ **1** 589
$[NF_4^+][SbF_6^-]$ **1** 589
N_2H_4 **1** 121
NH_3 **1** 110, 123–124, 158–162, 198, 207, 213–214, 232–233, 239, 262, 405–408, 433, 592, 594; **2** 250–251, 339
NH_4^+ **1** 426
$NH_2CH_2CH_2NH_2$ **1** 345
$[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]$ **2** 316–317
NHF_2 **1** 198
NH_4NO_3 **1** 76, 318
NH_2OH **1** 317, 599–601
NO **1** 594, 596, 598
NO_2 **1** 110
NO_2^- **1** 124
NO_2 **1** 210, 594–596
N_2O **1** 599
N_2O_4 **1** 198, 594, 596–597
NO_3^- **1** 124
$[NO][BF_4]$ **1** 598
$NOCl$ **1** 543
NO_2F **1** 113
$N(OH)(SO_3)_2^{2-}$ **1** 601
$(CH_3)_3AlN(C_2H_5)_3$ **2** 112
$[(CH_3)_2NCHO]$ **1** 270
$((CH_3)_2N)_3PO$ **1** 605
$[(CH_3O)_2PN]_4$ **1** 606
$[(CH_3)_2PN]_3$ **1** 605
$Cl_3B_3N_3H_3$ **1** 527–528
$[Cl_2PN]_3$ **1** 605
$[Cl_2PN]_4$ **1** 605–606
C_6N_4 **1** 256
$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ **1** 347, 351
$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ **1** 299; **2** 77
$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ **1** 352
$[Co(NH_3)_5]^{2+}$ **2** 87
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ **1** 330, 345
$[Co(NH_3)_5(CO_3)]^+$ **1** 560
$[Co(NH_3)_5F]^{2+}$ **1** 559
$[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ **2** 52, 66
$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ **1** 351
$[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$ **1** 347
$[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ **2** 23
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ **2** 7, 14–16
$[Cr(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ **2** 70, 89
$[Cu(NH_3)_2]^+$ **1** 481
$[Cu(NH_3)_2(OH_2)_4]^{2+}$ **1** 383
$FXeN(SO_2F)$ **1** 670
$FXeN(SO_2F)_2$ **1** 668–669
$Ga(NO_3)_3$ **2** 344
H_2NBH_2 **1** 526
$HN(SO_2F)$ **1** 670
H_2NSO_2OH **1** 616

$HOCH_2CH_2NH_2$ **1** 291
$[Ni(OH_2)_5(NH_3)]^{2+}$ **2** 52, 56, 65
ONF **1** 597
$O_2S(NH_2)OH$ **1** 242
$Pb(N_3)_2$ **1** 599
$[PdCl_2(NH_3)_2]$ **1** 222–224
PN **1** 604
$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ **1** 481
$[RuCl(NH_3)_5]^{2+}$ **2** 83
$[RuCl(NH_3)_4(SO_2)]^+$ **1** 260
$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ **1** 588
$[Ru(NH_3)_5(OH_2)]^{2+}$ **1** 471
$[Ru_2(NH_3)_{10}(pyz)]^{5+}$ **2** 43–44
$(SN)_n$ **1** 624
$S_4N_4SO_3$ **1** 623–624
$[Ta_2(N)Br_8^{3-}]$ **1** 465
$Th(NO_3)_4(OPPh_3)_2$ **1** 505–506

Na

Na_3AlF_6 **1** 290, 492
$Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$ **1** 574
$NaAlSi_3O_8$ **1** 571
$NaBH_4$ **1** 427
$NaBiO_3$ **1** 497
Na_2C_2 **1** 564
$Na[C_{10}H_8]$ **2** 101, 115
$Na[(CH_3)_2As]$ **2** 144
$NaCl$ **1** 78, 87, 657
$NaFeF_3$ **2** 281
Na_3GaF_6 **1** 492
NaH **1** 412, 419–420
$Na[HB(C_2H_5)_3](OEt_2)$ **1** 413
$NaHSO_4$ **1** 418
NaK **1** 452
$NaNH_2$ **1** 452
Na_2O_2 **1** 447
$NaOCH_3$ **1** 420
Na_5Zn_{21} **1** 76

Nb

$[Nb(\eta^5\text{-}Cp)_2(Cl)_3]$ **2** 193
$[Nb_6O_{19}]^{8-}$ **1** 466
NbS_2 **2** 298

Nd

$Nd_2Fe_{17}B$ **2** 295
$[Nd(OH_2)_9]^{3+}$ **1** 342

Ni

$[NiBr_4]^{2-}$ **1** 325, 469
$[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$ **2** 193–194
$[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ **1** 615
$[Ni(CN)_4]^{2-}$ **1** 325
$[Ni(CN)_5]^{3-}$ **1** 338–339; **2** 53–55
$[Ni(CO)_4]$ **1** 195, 203, 225–226, 330, 347, 468; **2** 152–153, 165
$[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$ **2** 206
NiF_2 **1** 667
$[Ni(IO_6)]^-$ **1** 652
NiO **2** 274–276
$[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ **2** 52
$[Ni(OH_2)_5(NH_3)]^{2+}$ **2** 52, 56, 65
$[Ni(OH_2)_4(phen)]^{2+}$ **1** 389
$Ni(PF_3)_4$ **1** 590
$[Ni(P(OEt)_3)_4]$ **2** 85
$[Ni(PR_3)_2(CO_2)]$ **1** 561
NiS **1** 82–83
$Ni(cod)_2$ **2** 188
$[Ni\{P(^tBu)_3\}_4]$ **2** 174
$K_4[Ni_2(CN)_6]$ **1** 452
K_2NiF_4 **2** 286
$LaNi_5H_6$ **1** 414

O

O_2 **1** 140, 143
O_2^+ **1** 459
O_3 **1** 110–111, 124, 607
$OC(OH)_2$ **1** 245
OCS **1** 198
$[(OC)_5WHW(CO)_5]^-$ **1** 407–408
OF_2 **1** 609, 649
O_2F_2 **1** 649
$(OH)_2PHO$ **1** 602
ONF **1** 597
$[O_2][PtF_6]$ **1** 459
$O_2SF(OH)$ **1** 242
$O_2S(NH_2)OH$ **1** 242
$[O_3SONO]^-$ **1** 597
$O_3SOOSO_3^{2-}$ **1** 616

Os

OsO_4 **1** 459, 619
$[Os_3(H_2)(CH_3)(CO)_{10}]$ **2** 210
$[Os(O)_2(py)_2(OC_{60}O)]$ **1** 551

P

P_4 **1** 120, 584–585
$P(C_2H_5)_3$ **1** 434
PCl_3 **1** 198
PCl_5 **1** 115, 124, 198, 200, 591
PCl_6^- **1** 124
$[PCl_4^+][PCl_6^-]$ **1** 591
PF_3 **1** 110, 590
$[PF_6]^-$ **1** 652
PH_2 **1** 121
PH_3 **1** 319, 415, 434, 602
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ **1** 467–468
PN **1** 604
$P_4(NR)_6$ **1** 604, 605
$[P_2O_6]^{4-}$ **1** 603
$[P_2O_7]^{4-}$ **1** 251–252, 603
P_4O_{10} **1** 591, 602
$[P_4O_{12}]^{4-}$ **1** 252
PO_4^{3-} **1** 110
P_4O_6 **1** 602
$POCl_3$ **1** 198
P_4S_{10} **1** 623–624
P_4S_3 **1** 623–624
  $((CH_3)_2N)_3PO$ **1** 605
  $[(CH_3O)_2PN]_4$ **1** 606
  $[(CH_3)_2PN]_3$ **1** 605
  $[Cl_2PN]_3$ **1** 605
  $[Cl_2PN]_4$ **1** 605
  $H_2PO_2^-$ **1** 603–604
  H_3PO_3 **1** 244, 602
  H_3PO_4 **1** 319
  $Ni(PF_3)_4$ **1** 590
  $[Ni(P(OEt)_3)_4]$ **2** 85
  $[Ni(PR_3)_2(CO_2)]$ **1** 561
  $[Ni\{P(^tBu)_3\}_4]$ **2** 174
  $(OH)_2PHO$ **1** 602
  $[PtBrCl(PR_3)_2]$ **1** 336

Pb

Pb_5^{2-} **1** 444
$Pb(CH_3)_4$ **2** 104, 140
$Pb(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ **2** 141
PbF_2 **2** 278
PbF_4 **1** 490, 638
$PbMo_6S_8$ **2** 302
$Pb(N_3)_2$ **1** 599
PbO **1** 495
PbO_2 **1** 495, 497
Pb_3O_4 **1** 495; **2** 44
  $(CH_3)_3PbH$ **1** 432
  K_2Pb_5 **1** 621

Pd

Pd **2** 255
$PdCl_2$ **2** 236
$[PdCl_2(NH_3)_2]$ **1** 222–224
$[Pd(OH_2)_4]^{2+}$ **1** 471
$[Pd(PPh_3)_4]$ **2** 85–86

Po

Po **1** 609

Pt

$[PtBrCl(PR_3)_2]$ **1** 336
$[PtCl_4]^{2-}$ **1** 200; **2** 84
$[PtCl_6]^{2-}$ **1** 481
$[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ **2** 152–153, 158
$[PtCl_2(NH_3)_2]$ **1** 335; **2** 60, 344
$[PtCl_2(PEt_3)_2]$ **2** 58
$[PtCl(dien)]^+$ **2** 55
PtF_6 **1** 458, 638
$[PtI(dien)]^+$ **2** 55
$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ **1** 481
$[Pt(OH_2)_4]^{2+}$ **1** 471
$[Pt_2(\mu\text{-}P_2O_5H_2)_4]^{4-}$ **2** 89–90
$[Pt(PPh_3)_4]$ **1** 479
$[Pt(PPh_3)_2(C_{60})]$ **1** 550–551
PtS_2 **1** 483
$[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ **2** 54–55
$Pt_3Sn_8Cl_{20}$ **1** 495–496
$[Pt(dien)(CH_3OH)]^{2+}$ **2** 63
  $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3}\cdot 3H_2O$ **1** 178–180
  $[O_2][PtF_6]$ **1** 459

Pu

PuF_6 **1** 649

Rb

$RbAg_4I_5$ **2** 272
Rb_6O **1** 451
Rb_9O_2 **1** 451

Re

$[Re_2(CO)_{10}]$ **2** 43, 166
$[Re_2Cl_8]^{2-}$ **1** 345, 347, 471–472; **2** 43
$[Re(\eta^5\text{-}Cp)_2(Cl)]$ **2** 193
$Re(\eta^5\text{-}Cp)O_3$ **2** 160–161
ReF_7 **1** 458
$[ReH_9]^{2-}$ **1** 343, 455
ReO_3 **2** 281–282
$[ReOCl_6]^{2-}$ **1** 341
$[Re(O)_2(py)_4]^+$ **1** 464
$[Re(S_2C_2(CF_3)_2)_3]$ **1** 340–341
  $[(C_4H_9)_4N]_2[Re_2Cl_8]$ **2** 42–43

Rh

$[RhCl(PPh_3)_3]$ **2** 223
$[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ **2** 233
$[RhI_2(CO)_2]^-$ **2** 234

Rn

RnF_2 **1** 670

Ru

$Ru(C_4H_4)(CO)_3$ **2** 191
$[Ru(\eta^4\text{-}C_8H_8)(CO)_3]$ **2** 197–200
$Ru_3(CO)_{12}$ **2** 166
$[Ru_3(CO)_9C_{60}]$ **1** 551
$[RuCl(NH_3)_5]^{2+}$ **2** 83
$[RuCl(NH_3)_4(SO_2)]^+$ **1** 260
$[RuCl_2(PPh_3)_3]$ **1** 427, 471
$Ru(Cp)_2$ **1** 202
$RuH_2(PPh)_4$ **1** 427
$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ **1** 588
$[Ru(NH_3)_5(OH_2)]^{2+}$ **1** 471
$[Ru_2(NH_3)_{10}(pyz)]^{5+}$ **2** 43–44
RuO_2 **2** 255
RuO_4 **1** 459
$[Ru(OH_2)_6]^{2+}$ **1** 471
$[Ru(SiCl_3)_2(CO)_2](PR_3)$ **2** 69
$[Ru(bipy)_3]^{2+}$ **1** 353–354, 607;
  2 25–26, 32, 88

S

S_2 **1** 608
S_8 **1** 608
S_n **1** 608
$[S_8][AsF_6]_2$ **1** 622
S_2Cl_2 **1** 611
S_2F_{10} **1** 610
S_2F_2 **1** 610
SF_4 **1** 118–119, 610–611
SF_6 **1** 115, 124, 163, 198, 226, 610–611
$[S_2MoS_2CoS_2MoS_2]^{2-}$ **1** 486
S_2N_2 **1** 624
S_4N_4 **1** 623–624
$S_4N_4SO_3$ **1** 623–624
$(SN)_n$ **1** 624
SO_2 **1** 110, 259, 273, 287, 613–614;
  2 251–252
SO_3 **1** 124, 260, 263, 613–614;
  2 251–252
SO_3^{2-} **1** 110, 124
$(SO_3)_3$ **1** 613–614
SO_4^{2-} **1** 110
$S_2O_3^{2-}$ **1** 244, 617
$[SO_3CF_3]^-$ **1** 652
S_2OCl_2 **1** 198
$[SO_2F]^-$ **1** 613–614
  $(CH_3)_2SO$ **1** 271
  $ClSO_3^-$ **1** 660
  $(C_{24})^+SO_3(OH)^-$ **1** 548
  $F_3BS(CH_3)_2$ **1** 425
  $[Fe_4S_4(SCH_2Ph)_4]^{2-}$ **2** 328
  $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$ **1** 485
  $FXeN(SO_2F)$ **1** 670
  $FXeN(SO_2F)_2$ **1** 668–669
  $[Hg_2(SMe_2)_6]^{2-}$ **2** 122
  $HN(SO_2F)$ **1** 670
  H_2NSO_2OH **1** 616
  H_2S **1** 236, 291
  H_2S_n **1** 436
  H_2SO_3 **1** 245

HSO_3CF_3 **1** 638
NbS_2 **2** 298
NiS **1** 82–83
OCS **1** 198
$O_2SF(OH)$ **1** 242
$O_2S(NH_2)OH$ **1** 242
PtS_2 **1** 483

Sb

$Sb(C_4H_9)_3I_2$ **2** 147
$SbCl_5$ **1** 273
SbF_3 **1** 589
$[SbF_5]$ **1** 259, 270
$(SbF_5)_4$ **1** 590–591
$[SbF_6]^-$ **1** 259, 270
SbH_3 **1** 434
Sb_2O_3 **1** 602
$SbPh_5$ **1** 124; **2** 146
$Sb_2Ph_4Cl_6$ **2** 145–146
  $(ClF_2)(SbF_6)$ **1** 644
  $[NF_4^+][SbF_6^-]$ **1** 589

Sc

Sc **1** 305
$ScCl_2$ **1** 469
$ScCl_3$ **1** 457
Sc_7Cl_{12} **1** 472–473

Se

Se **1** 609
Se_4^{2+} **1** 622
SeF_6 **1** 610
SeO_4^{2-} **1** 618
$[Se_4][SO_3F]_2$ **1** 622
  H_2SeO_3 **1** 618
  $[WS(Se_4)_2]$ **1** 620

Si

Si **1** 565–566
$SiBrClFI$ **1** 198
SiC **1** 81, 289, 567
$Si_2(CH_3)_6$ **1** 118
$Si(CH_3)_4$ **2** 98, 102, 131
$Si(CH_3)_3(C_6H_5)$ **2** 132
$[Si(C_6H_5)(C_6H_4O_2)_2]^-$ **1** 258
$SiCl_4$ **1** 198, 289, 419, 565
$SiCl_2(CH_3)_2$ **2** 132
$[SiF_6]^{2-}$ **1** 255, 566
Si_2H_6 **1** 118
SiH_3 **2** 38
Si_3H_8 **1** 429
SiH_4 **1** 405, 419, 430–432
Si_4H_{10} **1** 430
$SiHCl_3$ **1** 431
Si_3N_4 **1** 567
SiO **1** 604
SiO_2 **1** 289, 431
SiO_4 **1** 567–569
$[SiO_4]^{4-}$ **1** 567
$[Si_6O_{18}]^{12-}$ **1** 568
$Si(OH)_4$ **1** 240; **2** 241
  $CH_3CH_2SiH_3$ **1** 432
  $(CH_3)_3SiCl$ **1** 639
  $(CH_3)_3SiCN$ **1** 639
  $((CH_3)_3Si)_2NH$ **2** 134
  $[(CH_3)_2SiO]_3$ **1** 604–605
  $[(CH_3)_2SiO]_4$ **2** 134
  $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ **2** 134
  $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$ **1** 469
  $(H_3Si)_3N$ **1** 567
  $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$ **1** 571
  $KAlSi_3O_8$ **1** 571
  K_4Si_4 **1** 575
  $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ **1** 570
  $MgSiO_3$ **1** 251
  $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$ **1** 574
  $NaAlSi_3O_8$ **1** 571
  $[Ru(SiCl_3)_2(CO)_3(PR_3)]$ **2** 69

Sm

$SmCo_5$ **2** 295
Sm_2O_3 **1** 553

Sn

Sn^{4+} **1** 495
Sn_9^{4-} **1** 444, 621–622
$Sn(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ **2** 141
$SnCl_2$ **1** 263
$[SnCl_3]^-$ **1** 258, 495–496
$SnCl_4$ **1** 495
$SnCl_4(OPMe_3)_2$ **1** 495
$[(SnCl)_2(Pt(SnCl_3)_2)_3]$ **1** 495–496
SnH_4 **1** 432
$SnPh_4$ **2** 106
  $(CO)_5MnSnCl_3$ **1** 258
  $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ **2** 54
  $Pt_3Sn_8Cl_{20}$ **1** 495–496

Ta

$[Ta_6Cl_{12}]^{3+}$ **2** 44
$[Ta(\eta^5\text{-}Cp)_2(CH_3)(CH_2)]$ **2** 193–194
$[Ta_2(N)Br_8]^{3-}$ **1** 465
$[Ta_6O_{19}]^{8-}$ **1** 466
TaS_2 **2** 295–299

Tc

TcF_6 **1** 458

Te

Te **1** 609
Te_2Br **1** 609–610
TeF_6 **1** 610
Te_2I **1** 609–610
$Te(OH)_6$ **1** 650

Th

$ThCl_4$ **1** 505
$Th(NO_3)_4(OPPh_3)_2$ **1** 505–506
ThO_2 **1** 505
$[Th(ox)_4(OH_2)_2]^{4-}$ **1** 343

Ti

TiC **1** 285
$[TiCl_2(\eta^5\text{-}Cp)_2]$ **2** 193
$TiCl_2$ **1** 469
$TiCl_3$ **2** 237
$TiCl_4$ **1** 457
$Ti(\eta^1\text{-}Cp)_2(\eta^5\text{-}Cp)_2$ **2** 154
$[TiCp_2Se_5]$ **1** 619–620
TiO **1** 470; **2** 276
TiO_2 **1** 83, 454
$[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ **1** 357–358
  $CaTiO_3$ **1** 83–84; **2** 281–282
  $FeTiH_x$ **1** 415

Tl

$Tl(CH_3)_3$ **2** 129
TlI **1** 494
TlI_3 **1** 490
$TlOH$ **1** 494

U

UBr_4 **1** 505
$[U(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$ **2** 160, 190–191
UCl_4 **1** 505-506
UCl_6 **1** 506
UF_6 **1** 643
$[UO_3(NO_3)_2(OH_2)_4]$ **1** 507
$[UO_2(OH_2)_5]^{2+}$ **1** 341

V

V^{3+} **1** 468
VF_5 **1** 457
VO **2** 276
V_2O_3 **2** 277
V_2O_5 **1** 251
VO^{2+} **1** 462
$[VOCl_4]^{2-}$ **1** 462
$[VO_2(OH_2)_4]^+$ **1** 251–252, 463–464
VS_2 **2** 298
  $LiVS_2$ **2** 300

W

WC **1** 565
$[W(CH_3)_6]$ **1** 455; **2** 159
$W(CO)_5(C(OCH_3)Ph)$ **2** 180–181
$[W(CO)_3(H_2)(PPr_3)_2]$ **1** 403
$W(CO)_5PPh_3$ **2** 53
$[W(CO)_4(phen)]$ **2** 28
$[W_2Cl_9]^{3-}$ **1** 475
$W(\eta^3\text{-}Cp)(\eta^5\text{-}Cp)(CO)_2$ **2** 154
$[W(\eta^5\text{-}Cp)_2(H)_2]$ **2** 193
WO_3 **2** 266–267
$[W_6O_{19}]^{2-}$ **1** 466
$[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ **1** 467
$[W_2(py)_4Cl_6]$ **1** 475
WS_2 **1** 341
$[WS(Se_4)_2]$ **1** 620
  $((CH_3)_3CO)_3WW(OCMe_3)_3$ **1** 464
  $[((CH_3)_2N)_3WWCl(N(CH_3)_2)_2]$ **1** 475
  $[(OC)_5WHW(CO)_5]^-$ **1** 408

Xe

XeF_2 **1** 667–668, 670
XeF_4 **1** 124, 198, 667–669
XeF_5^- **1** 669
XeF_6 **1** 667–668
XeF_8^{2-} **1** 669
$[XeF][AsF_6]$ **1** 670
XeO_6^{4-} **1** 669–670
  $FXeN(SO_2F)$ **1** 670
  $FXeN(SO_2F)_2$ **1** 668–669
  $[N(CH_3)_4][XeF_5]$ **1** 669

Y

$YBa_2Cu_3O_7$ **2** 287–288

Yb

$[Yb(acac)_3OH_2]$ **1** 502

Zn

$Zn(CH_3)_2$ **2** 120
$ZnCl_2$ **1** 489
ZnI_2 **1** 489
ZnO **1** 81, 185, 403, 487, 489
ZnS **1** 78, 80, 81
  CuZn **1** 76
  $Fe[ZnFe]_2O_4$ **2** 281
  $MgZn_2$ **1** 76
  Na_5Zn_{21} **1** 76

Zr

$[Zr(BH_4)_4]$ **1** 427
$[Zr(CH_3)_6]^{2-}$ **1** 341
ZrCl **1** 472–473
$ZrCl_4$ **1** 658
$[Zr_6Cl_{18}C]^{4-}$ **1** 474
$[Zr(Cp)_2(CH_3)(thf)]^+$ **2** 238
$[Zr(\eta^5\text{-}Cp)_2(CH_3)_2]$ **2** 201
ZrH_x **1** 413
ZrO_2 **1** 658; **2** 265, 278–279
$[Zr(ox)_4]^{4-}$ **1** 342–343

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автоионизация трифторида брома **1** 643
Автопротолиз **1** 233
  константа **1** 233
  – растворителя и диапазон различимости **1** 239
Агостические взаимодействия **2** 182
Аденозин в коферменте B_{12} **2** 336–339
Аденозинтрифосфат **1** 252–253
  и фиксация азота **2** 339–340
Адсорбция физическая **2** 245–248
Азид-ион **1** 599
  степень окисления N **1** 115
Азот
  азотистая кислота **1** 597
  азотная кислота **1** 595–596
  галогениды **1** 589–590
  диаграмма *Фроста* **1** 314
  диоксид **1** 596–597
  ковалентный радиус **1** 117
  комплексы
  – нитрато- **1** 505–507
  – нитридо- **1** 464–465
  молекула, структура *Льюиса* **1** 110
  – описание по методу ВС **1** 128–129
  монооксид, биологическая роль **1** 598
  нитрат-ион, структуры *Льюиса* резонансных гибридов **1** 112
  нитрид-ион **1** 418
  нитрит-ион, структура *Льюиса* **1** 110
  прочность связей, сравнение
  – – – двойной и тройной **1** 152
  – – – одинарной и двойной **1** 120–121
  соединения
  – с бором **1** 524–528
  – с кремнием **1** 567
  – с углеродом **1** 561–562
  – с фосфором **1** 604–606
  твердый раствор с никелем **1** 76
  фотоэлектронный спектр **1** 139–140
  энергия ионизации и электронная конфигурация **1** 51
  энтальпия связи **1** 119, 147
Акваионы
  восстановление тетрагидридоборат-ионом **1** 426–427
  меди и золота **1** 480
  меди и никеля **1** 468
  полимеризация в поликатионы **1** 249–250
Аквакислоты, закономерности в силе **1** 239–242
Активационные параметры замещения в квадратных комплексах **2** 63
Активация
  азота **1** 587–589
  октаэдрических комплексов **2** 66–71
  связи C—H металлами начала *d*-блока **2** 201–202
  связи C—H в метане **2** 201–202
Актиниды **1** 25, 500–501, 505–509
  разделение **1** 508–509
Аланин, комплексы с кобальтом **2** 35–36
Алкалиды **1** 452–453
Алкены
  гидрирование **2** 227–230, 249–250
  как лиганды **2** 186
  полимеризация **2** 237–239
  прохиральные **2** 229
  реакции обмена **2** 184–185
Аллотропия
  кислород **1** 606–607
  мышьяк, сурьма, висмут **1** 586–587
  селен **1** 609
  фосфор **1** 584–585
Алмаз **1** 546–548, 555
  запрещенная зона **1** 182
  получение **1** 547–548
Альбит **1** 571
Альфа-частицы в ядерном синтезе **1** 18–19
Алюминий
  алкильные соединения **2** 111–112, 126–127
  алюмосиликаты **1** 569–575
  галогениды как кислоты *Льюиса* **1** 257–258
  гидриды **1** 428–429
  карбид **1** 564
  металлоорганические соединения **2** 124–127
  оксид
  – амфотерные свойства **1** 247–250
  – как катализатор **2** 240–241
  – летучесть **1** 285
  – α-модификация **1** 493
  – β-модификация **2** 272
  – γ-модификация **1** 493
  пассивация **1** 305–306, 443
  плавления температура **1** 492

поликатионы, выщелачивание кислотными дождями **1** 249–251
получение **1** 289–290, 491–492, 518
рентгеновский спектр **1** 179
Алюмосиликаты **1** 569–575
Америций **1** 506–509
Амин-бораны **1** 525–526
Аминоборан **1** 526
Аминокислоты, классификация **2** 309
Аминосульфоновая кислота **1** 242–244
Аммиак
как основание *Брёнстеда* **1** 232–233
как основание *Льюиса* **1** 254–255
как растворитель для щелочных металлов **1** 271–272
как электроноизбыточное соединение **1** 406
молекулярные орбитали
– – диаграмма энергетических уровней **1** 214
– – построение **1** 159–162, 207, 209, 211
ось вращения C_3 **1** 192–193
применение **1** 583
синтез (процесс *Габера*) **1** 433–434; **2** 250–251
структура **1** 407
структура *Льюиса* **1** 110
точечная группа симметрии **1** 198
форма молекулы **1** 123
фотоэлектронный спектр **1** 158
Амминборан (боразан) **1** 526
Амминкарбоксиборан **1** 526
Аммония ион
геометрия **1** 126
нитрат **1** 76–77
– сопропорционирование **1** 318
хлорид, структура **1** 79
четвертичный, симметрия **1** 203–204
Анионы
карбонилметаллатные **2** 176–177
межгалогенные **1** 647
полииодиды **1** 645–646
радикал-анионы **2** 115–116
размеры относительно исходных атомов **1** 48
Анодирование **1** 306
Антиферромагнетизм **2** 283
оксиды 3*d*-металлов **2** 279–281
Аргон **1** 665–666
Ароматические углеводороды, взаимопревращения на цеолитах **2** 252–254
Арсабензол **2** 145
Арсенид никеля, структура **1** 78, 82–83
Арсин **1** 434
Асбесты **1** 568
Ассоциативное замещение **1** 387–388
Астат **1** 629–630
Атомный номер **1** 16–17
Атомы
акцепторные **1** 330
водородоподобные **1** 25–36
донорные **1** 330
многоэлектронные **1** 25, 36–58
Ацетальдегид, синтез **2** 235–236
Ацетат-ион, получение из монооксида углерода **1** 558

Бария карбонат, разложение **1** 100
Белки железо-серные **2** 327–329
нитрогеназа **2** 339–340
Бензол(трикарбонил)молибден(0) **2** 154–155
Берилл **1** 568
Бериллий
гидрид, описание по методу МО **1** 168–169
источник **1** 568
карбид **1** 564
конфигурация основного состояния **1** 41
металлоорганические соединения **2** 117–118
оксид, амфотерность **1** 247
пассивирование **1** 446
превращение Be в C **1** 19
соединения
– свойства **1** 451
– строение **1** 449
сродство к электрону **1** 53–54
энергия ионизации **1** 50–51
Бикарбонат-ион, образование из диоксида углерода **1** 559
Благородные газы (группа 18/VIII) **1** 628–630, 664–671
Большой взрыв **1** 16
Бор
боразин **1** 527
бориды металлов **1** 528–529
галогениды как кислоты *Льюиса* **1** 256–257
гидриды **1** 405–407
– точечные группы симметрии **1** 198
икосаэдрическая группа симметрии **1** 199
конфигурация основного состояния **1** 41
металлоорганические соединения **2** 123–124
– – синтез с помощью реактивов *Гриньяра* **1** 522

образование при "горении" гелия **1** 19
оксид, энтальпия диссоциации связи **1** 120
получение из буры **1** 518–519
соединения с азотом **1** 526–530
твердый раствор с никелем **1** 76
тетрахлорид дибора **1** 522
тригалогениды, свойства **1** 520
трифторид **1** 111
– как кислота *Льюиса* **1** 257
– резонансные структуры **1** 111
– точечная группа симметрии **1** 198, 200
энергия ионизации **1** 50
Бораны (бороводороды) **1** 421–427
депротонирование **1** 539
молекулярные и анионные **1** 530–531
реакции с боргидридами **1** 539–540
реакции характерные **1** 538–541
связь и строение **1** 530–537
структурные взаимосвязи **1** 535–537
структуры (*арахно*, *клозо*, *нидо*) **1** 533
тетраборан, синтез **1** 538
Бораты
полиядерные **1** 524
сложные эфиры **1** 523
Боргидриды
связь и строение **1** 529–537
характерные реакции **1** 538–541
Борна–Габера цикл **1** 90–91
Борна–Оппенгеймера приближение **2** 78–79
Борная кислота **1** 523
Брёнстеда кислоты **1** 230–239
гидриды бора **1** 541
кислотность по *Льюису* **1** 254
периодические закономерности **1** 239–253
сила **1** 233
Брёнстеда основания **1** 230–239
протонирование **1** 418
сероводород **1** 436
Брёнстеда равновесие **1** 232
Бром
бромит-ион **1** 660
ковалентный радиус **1** 117
комплекс кислота–основание *Льюиса*, образование **1** 261–262
пербромат-ион **1** 662
получение **1** 633
энтальпия связи **1** 119

Вакер-процесс **2** 235–236
Вакуумные химические системы **1** 422–424
Валентных связей метод **1** 126–134
возбуждение и гибридизация **1** 130–132
для двухатомных молекул **1** 126–129
для многоатомных молекул **1** 129–132
Валентных электронов подсчет **2** 155–159
Ванадий
ванадат калия как катализатор **2** 251–252
ванадила комплексы **1** 462–464
оксид, электропроводность **2** 277
оксосоединения **1** 463–465
пентаоксид, амфотерность **1** 247
полиоксоанионы **1** 251
полиоксометаллаты **1** 466
jj-Взаимодействие **2** 8
Висмут **1** 498–499
анионный кластер **1** 623–624
оксиды **1** 602
получение **1** 491, 586
соединения, применение в лечении пептических язв **2** 345
степени окисления **1** 581–582
электропроводность **1** 190
Внешнесферный перенос электрона **1** 299
в реакциях цитохромов **2** 330–331
Внутреннее вращение **2** 198–199
Внутрисферный перенос электрона **1** 299
Вода
валентный угол **1** 123–124
гибридные орбитали **1** 166
и окислительно-восстановительная устойчивость **1** 304–309
как электроноизбыточное соединение **1** 406, 435
локализованные орбитали **1** 165–166
нормальные колебания **1** 217
описание по методу ВС **1** 129
растворимость солей щелочных металлов **1** 447–448
реакции с металлами **1** 446
структура **1** 407
точечная группа симетрии **1** 198
Водород **1** 395–439
галогениды как электроноизбыточные соединения **1** 406, 436–437
"горение" и образование элементов **1** 19–20
диссоциация молекулы
– – гетеролитическая **1** 403–404
– – гомолитическая **1** 402
изотопы **1** 16–17, 397–398
иодид, присоединение по тройной связи Mo≡Mo **1** 478
ион H_3^+ **1** 400
как лиганд **2** 181–182

как ракетное топливо 1 401
ковалентный радиус 1 117
линейная молекула H_3 1 154–156
молекула H_2
-- и метод ВС 1 126–127
-- структура *Льюиса* 1 110
окислительное присоединение 2 85
основного состояния конфигурация 1 41
пероксид 1 612–613
полисульфид 1 436
получение электролизом ионных гидридов 1 412
превращение в гелий 1 19
производство конверсией природного газа 1 400
селенид 1 436
соединения
– молекулярные 1 405–411
– свойства химические 1 419–421
– синтез 1 417–418
– термодинамическая устойчивость 1 416–417
сульфид 1 436
теллурид 1 436
фторид
– жидкий как растворитель 1 272
– как кислота *Брёнстеда* 1 272
– молекулярные орбитали 1 147–148
– строение 1 407
цианид 1 561–562
энергия ионизации 1 50
энтальпия связи 1 119
Водородная связь 1 407–411
в гидразине 1 600
во фтороводороде 1 408–409, 638
и образование комплексов 1 273
Водородный показатель (pH)
влияние на окислительно-востановительные реакции 1 319–324
-- оксоанионы в роли окислителей 1 592–593, 655
и связывание кислорода гемоглобином 2 320
Волновые функции 1 26
и резонансные структуры *Льюиса* 1 110–112
линейные комбинации 1 126
нормированные 1 26
радиальные 1 31–33
угловые 1 31, 34–36
Вольфрам
карбид 1 565
комплексы с водородом 1 407–408
минералы 1 454
нитридо- и алкилиденовый комплексы 1 464–465
оксид, плоскости кристаллографического сдвига 2 266–267
полиоксоанионы W(VI) 1 251, 466–468
Фроста диаграмма 1 458–460
энтальпия испарения 1 442
Восстановители 1 281
вода 1 306, 435
гидразин 1 602
ионы 3*d*-металлов 1 468–469
металлы 1 444
монооксид углерода 1 283–287, 400, 558
силан 1 431
фосфор и его соединения 1 602–604
Восстановительное карбонилирование 2 166
Восстановительное элиминирование
как окислительно-восстановительная реакция 2 86–87
каталитическое 2 226–227, 234–235
Восстановление 1 281–325
водой 1 306
и образование карбонилметаллат-анионов 2 176–177
как стадия при выделении золота 1 291
каталитическое 2 225–226
получение фосфора из его соединений 1 584–586
Входящая группа
в реакциях замещения 2 50–51
--- комплексов 1 380
нуклеофильность 2 57–59
Выделение
восстановлением 1 282–290
металлов *d*-блока 1 454–455
– *p*-блока 1 491
элементов 12-й группы 1 487
– группы 13/III 1 518
– группы 14/IV 1 546

Галлий

арсенид, запрещенная зона 1 182
бромид, получение 1 657–658
гидриды 1 428–429
использование в медицине 2 344
как легирующая добавка к кремнию 1 184–185
металлоорганические соединения 2 128–129
оксид, амфотерность 1 247
получение 1 491
превращение Zn в Ga 1 21
температура плавления 1 492
триэтилгаллий 2 111, 128

Галогениды
бора 1 519–523
карбонилгалогениды 2 179
d-металлов 1 459
s-металлов 1 447
полигалогенид-анионы 1 645–648
полииодид-анион 1 645–646
углерода 1 555–557
элементов группы азота 1 589–591
– группы кислорода 1 609–611
– группы 13/III 1 492–495
энтальпии растворения 1 103
Галогеноорганогерманы 2 132–133
Галогеноорганостаннаны 2 132–133
Галогены 1 629–630, 631–664
как кислоты *Льюиса* 1 261–262
межгалогенные соединения 1 640–645
соединения с кремнием 1 566–567
Гексагалогениды, строение 1 479
Гексаметилалюминий 2 100
Гексаметилдисилоксан 2 130
Гексаметилфосфорамид 1 605
Гексацианоферрат(III), восстановление 1 324–325
Гелий
атом, основное состояние 1 37, 41
гелий-II 1 665–666
"горение" и образование элементов 1 19
источники 1 665
$^3_2$He 1 397
Гемоглобин 2 313–316
кривая насыщения кислородом 2 321
Гемоцианин 2 313–314
Гемэритрин 2 314
Германий
анионный кластер 1 624
галогениды как кислоты *Льюиса* 1 259
герман 1 405–406, 419, 432
– получение 1 426
запрещенная зона 1 182
-- и температурная зависимость электропроводности 1 183
катенация 2 136
ковалентный радиус 1 117
металлоорганические соединения 2 140–143
получение 1 519, 546
Гермаэтены 2 141
Гетероатомные циклы нейтральные 1 623–624
Гетерополиоксометаллаты 1 467–468
Гибридизация 1 130–132
и образование σ-связей 1 480–481
метод МО 1 166
Гидразин 1 599–601
алкилгидразины как восстановители 1 600
стандартная энергия *Гиббса* образования 1 121
Гидриды
ионные 1 404, 412–413
– алюминия 1 428–429
– воспламенение 1 412
карбонилгидриды *d*-металлов 2 178
металлоподобные 1 404, 413–415
молекулярные 1 405–411
нестехиометрические 2 266
Гидроборирование 1 425–426; 2 107
Гидрокарбонилирование 2 230–233
Гидроксиапатит 1 584
в биологических системах 2 310
Гидроксиламин 1 599–601
Гидроксокислоты 1 240
Гидроксония ион 1 231
Гидрометаллургическое извлечение металлов 1 287
Гидросилилирование 1 432; 2 107
Гидроформилирование 2 230–233
Гипервалентность 1 115–116
гексафторид серы 1 162–163
соединения алюминия 1 493
соединения кремния и германия 1 258
Гиперкоординация 1 115–116
Гипогалогенит-ионы 1 659–660
Гипофосфит-ион 1 602–604
Глобальное потепление 1 401
и парниковый эффект 1 559
Гольдшмидта
классификация 1 267–268
радиусы 1 73, 86
Графит 1 546–549
гидросульфат 1 548–549
интеркалаты как ионные карбиды 2 299–301
получение 1 546
Гриньяра реактивы 2 118–120
и синтез алкил- и арилпроизводных бора 1 522; 2 123
-- металлоорганических соединений элементов 2-й группы 2 117–118
получение 2 104
Групп теория 1 191 сл.; 2 361–365
Гуи весы 1 364

Двухэквивалентные процессы 2 84
Дейтерий 1 17, 397–398
сравнение физических свойств с водородом 1 397–398

Делокализация электронов и пространственные эффекты 1 384–385
Дефекты
взаимный обмен атомов 2 264
влияние на диффузию 2 271–272
и нестехиометрия 2 274–275
примесные 2 261
– точечные 2 265–266
протяженные 2 261, 266–267
собственные 2 261
– точечные 2 261–264
– – в NiO 2 274
Уодсли 2 267
Френкеля 2 262
Шоттки 2 262
Диаграмма(ы)
Аррениуса 2 270–271
корреляционные 1 157
– для конфигураций d^1 и d^2 2 19
– для фрагмента ML_5 2 41
Латимера 1 310–313
– для оксоанионов 1 319–320
– для фосфора 1 603
– стандартные потенциалы для несоседних частиц 1 311–312
Оргела 2 18–19
Пурбэ 1 320–322
– комплекс тетрадентатного лиганда, окисление 1 461
распределения для многоосновных кислот 1 236
Танабе–Сугано 2 19–21, 405–407
Уолша 1 167–168, 649
Фроста 1 313–320
– азота 1 314
– актинидов 1 506
– вольфрама 1 458
– и диспропорционирование 1 317–318, 652
– и сопропорционирование 1 317–318, 652
– кислорода 1 315
– d-металлов 1-го ряда 1 456
– p-металлов 1 490
– молибдена 1 458
– оксоанионов галогенов 1 653
– при разных условиях 1 318–320
– элементов группы азота 1 592
– – группы кислорода 1 612
– – группы хрома 1 458
Эллингхэма 1 283–285
– и энтропия реакции 1 284
энергетических уровней МО 1 137–140
– – – аммиака 1 160, 214
– – – галогенов 1 634
– – – монооксида углерода 1 148; 2 161
– – – монооксидов d-металлов 2 277
– – – скелета в $B_6H_6^{2-}$ 1 536
– – – фтороводорода 1 148
Диазота оксид 1 599
Диамагнетизм
боранов 1 422
комплексов 1 363–366
растворов щелочных металлов в эфирах и алкиламинах 1 452
Диастереомеры 1 355
комплекс с хиральными фосфиновыми лигандами и прохиральным алкеном 2 229
Диатомовая земля 2 310
Диборан 1 163, 406, 421–422, 424–426
Дигермаэтены 2 141
Дикарбиды 1 563–564
Дилитиометан 2 114
Дисилаэтены 2 137
тетрамезитилдисилаэтен 2 138
Дисперсионное взаимодействие 1 94
соединения фтора 1 637–638
Диспропорционирование 1 307–308
акваионов меди и золота 1 480
белого фосфора 1 602
галлия и индия в воде 1 494
галогенов(0) 1 658–659
и *Латимера* диаграмма 1 312–313
и *Фроста* диаграмма 1 317–318, 652
иона ртути 1 488
ионов галогенов(III) 1 660–661
ионов галогенов(V) 1 661
кадмия(I) 1 488
карбонилов металлов 2 177
катионов d-металлов 1 468
манганат-иона 1 456
образование фосфина 1 434
оксоаниона ксенона(VI) 1 672
хлорноватистой кислоты 1 308
Дистаннаэтены 2 141
Дисульфиды
кристаллические, получение 2 295–296
d-металлов 1 483–484
Дифракция медленных электронов 2 244
Диффузия
атомов и ионов 2 269–274
коэффициент 2 270
механизм 2 271–272
уравнение 2 270
Дихлорид дисеры 1 611
Дихромат, получение 1 457–458

Длина связи
в алмазе 1 546
в графите 1 546–547
в дикарбид-ионе 1 563
в металлоценах 2 196
в молекуле водорода 1 400
в твердых дигалогенах 1 635
и порядок 1 152
кремний–кремний 2 138
равновесная 1 117
Додекакарбонилтрижелезо 2 208–209
Домены магнитные 2 282
Дочерний нуклид 1 21
Дьюара–Чатта–Данкенсона 2 186

Европий
восстановление воды ионом Eu^{2+} 1 501
выделение из смеси лантанидов 1 500

Жадеит 1 568
Железо
амфотерные свойства 1 249–250
биологическая роль в переносчиках кислорода 2 310–319
в природных водах 1 323–324
гидрид 1 413
как катализатор в синтезе аммиака 2 250–251
карбид 1 565
минералы 1 454
монооксид
– как полупроводник n-типа 1 185
– нестехиометрия 2 274–276
образование в ядерных реакциях 1 20
окисление в атмосфере 1 309–310, 442
оксокомплекс Fe(IV) в цитохроме 2 334–335
полиморфизм 1 71–72
получение 1 288–289
порфириновый комплекс Fe(II) 2 315–316
Пурбэ диаграмма 1 320–323
ферриты 2 281
ферросилиций 1 575
ферроцен 1 202; 2 154, 181
– конформации 1 202
– реакции 2 192–193
– связь 2 195–197
энергия связи ядра 1 20

Замещения реакции 1 263–264
и образование комплексов 1 264
и фрагментация кластеров 2 208–209
карбонилов 2 76, 172–176
комплексов d-металлов 1 379–380; 2 193
лигандов, скорости и механизмы 1 386–389; 2 50–56
плоско-квадратных комплексов 2 56–63
Зарядовой плотности волны 2 296
в дихалькогенидах металлов 2 297–298
Золото 1 444
использование в медицине 2 344
получение 1 291
сплав с медью 2 264
Золь-гель процесс 2 293–294
Зона 1 172
акцепторная 1 185
донорная 1 184
запрещенная 1 172
– элементов группы 14/IV и их соединений 1 545
проводимости 1 175
– для интеркалатов 2 300–301
– и полупроводниковые свойства 1 176, 181

Известь, применение в металлургии 1 288
Извлечение химических элементов, термодинамические аспекты 1 283–287
Изолобальность 1 132–134
Изолобальные аналогии, применение 2 204, 206
Изоляторы
алмаз 1 546
гидрид церия 1 414
нитрид бора 1 525
твердые 1 171, 180–181
Изомерия
геометрическая 1 335
– в плоско-квадратных комплексах 1 335
– в 6-координационных комплексах 1 351–352
и хиральность 1 351–355
связи 1 347
Изомеры
гран- 1 351
ос- 1 351
цис- и *транс-* в октаэдрических комплексах 1 351
Изотопы 1 16
Изоферменты 2 322
Изумруд 1 568
Икосаэдрические структуры
бор 1 518
боргидрид-ионы 1 531, 533

Инверсия
в реакциях замещения **2** 132–133
как операция симметрии **1** 194
– – – и дипольный момент **1** 201–202
Индий
арсенид, запрещенная зона **1** 182
металлоорганические соединения **2** 129
температура плавления **1** 492
Инертной пары эффект **1** 490
висмут **1** 497, 582, 589
германий **1** 566
индия(I) соединения **2** 129
свинца(II) соединения **2** 142–143
таллия(I) соединения **2** 129
Интеркалаты
графита **1** 548
– как ионные карбиды **1** 564
сульфидов **2** 298–301
Интеркалация **1** 484
Интеркомбинационная конверсия **2** 31–33
Интерметаллические соединения **1** 76
$LaNi_5$ **1** 414–415
Инфракрасная спектроскопия **1** 218–220
активные моды **1** 218
октаэдрические молекулы **1** 226
Инфракрасная фурье-спектроскопия **1** 219
Инфракрасные спектры
γ-глинозема **2** 242–243
и водородная связь **1** 408–409
и изотопный эффект **1** 398
карбонилов металлов, связь со структурой **2** 167–171
2-пропанола **1** 409
связи Si–H **1** 430
$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ **1** 224
Иод
дииодкарборан **1** 543
как мягкая кислота *Льюиса* **1** 261–262
ковалентный радиус **1** 117
монохлорид, молекулярные орбитали **1** 150
периодат-ион **1** 652, 662
получение **1** 635
трииодид-ион **1** 262
энтальпия связи **1** 119
Ионная пара **1** 331–332
Ионные соединения **1** 76–104
модель **1** 77
элементов 1, 2 и 12-й групп **2** 114–120
Ионы
миграция в оксидах со структурой флюорита **2** 278–279
многоатомные **2** 000
устойчивость и диаграммы *Фроста* **1** 317–318
Ирвинга–Вильямса ряд **1** 385–386
Иридий, комплексы с арсинами **2** 144
Искажение структуры
тетрагональное **1** 340, 370–371
тригональное **1** 341, 647

Кадмий
диспропорционирование **1** 488
ион кадмия, стандартный потенциал **1** 487
металлоорганические соединения **2** 120–121
оксид, октаэдрическая координация **1** 489
получение **1** 487
сульфид
– структура вюртцита **2** 295
– структура сфалерита **2** 295
Калий
ванадат как катализатор **2** 251–252
количественное осаждение **2** 123
метилкалий **2** 100
силицид **1** 575
хлорид, цикл *Борна–Габера* **1** 91–92
Калифорний **1** 509
Кальций
биохимия **2** 312–313
карбид, структура **1** 565–566
карбонат, разложение **1** 99–101
комплекс с edta **1** 450–451
роль в поддержании конформации белковой цепи **2** 311–312
Каолинит **1** 572
Карбены
Фишера **2** 179, 183
Шрока **2** 184
Карбиды **1** 564–567
ионные **1** 565–566
ковалентные **1** 565
металлоподобные (внедрения) **1** 567
Карбоангидраза **2** 322–324
Карбоксипептидазы **2** 324–326
Карбонат-ион как лиганд **1** 559–560
Карбонильные соединения
алкилкарбонилы, реакции замещения **2** 76
восстановление до анионов **2** 176–177
карбонилгалогениды **1** 557
металлов **1** 225–226
– и правило 18 электронов **2** 155, 157
– симметрия молекул и колебательные спектры **1** 226

свойства и реакции **2** 171–181
синтез **2** 165–166
строение **2** 167–171
элементов *d*-блока **2** 160–181
элементов 4-го периода **2** 157
Карбораны **1** 542–545
как лиганды **1** 543–544
Кариуса трубка **1** 616
Каркасные соединения **1** 344
кремния **2** 134
Касситерит **1** 546
Катализ **2** 216–259
гетерогенный **2** 239–256
– поверхностная миграция на металлических катализаторах **2** 248
гомогенный **2** 222–239
– полимеризация алкенов **2** 237–238
диспропорционирование пероксида водорода, цикл **1** 612–613
окислительно-восстановительный **2** 326–344
предшественники катализаторов **2** 233
цитохром P-450 **2** 333–335
энантиоселективный **2** 229–230
энергетика **2** 220–221
яды каталитические **2** 217, 219
Катализаторы **2** 216
время жизни **2** 221–222
гетерогенные
– активные центры на поверхности **2** 243–245
– площадь поверхности **2** 240–243
– пористость **2** 240–242
гидрирования **1** 413; **2** 239
для получения кислорода **1** 306
для производства аммиака **1** 433
для производства серы **1** 291
кобальт **2** 218–219
медь **1** 598; **2** 131
d-металлы **1** 547
многофазные **2** 240
однородные **2** 239
родий **2** 228–229
селективность **2** 221
серебро **2** 221
Уилкинсона **2** 228
цеолиты **1** 572
Циглера–Натта **2** 237
циркония комплексы **2** 238
эффективность **2** 218
Катенация **1** 120–121
анионы в соединениях *s*-элементов **1** 447
металлоорганические соединения германия **2** 136–137, 141
элементоорганические соединения кремния **2** 136–140
– – мышьяка **2** 147–148
Катионы
межгалогенные **1** 644
металлов **1** 443
размеры относительно исходных атомов **1** 48
элементов 1-й группы, комплексы с краун-эфирами и криптандами **1** 448–449
Квадратно-пирамидальная геометрия **1** 337–339; **2** 41–42
комплексы металлов *d*-блока **1** 471
межгалогенные соединения **1** 642–643
нитридокомплексы **1** 465
пентафенилсурьма **2** 146
Квантование энергии **1** 27
Квантовые числа **1** 27
главное **1** 28
магнитное **1** 28
спиновое магнитное **1** 30
углового орбитального момента **1** 28
Кварц
как пьезоэлектрик **2** 285
температура размягчения **1** 568–569
Кварцит, восстановление углем **1** 289
Керамика **2** 290–291
Кинетика
алкоголиза гидрида кремния **1** 431–432
лимитирующая стадия **2** 55–56
образования гидрида в прямом синтезе **1** 418
окислительно-восстановительных реакций **1** 297–304
реакций замещения **2** 51–56
– – у атома кремния **2** 132
уравнение скорости реакции **2** 52
Киноварь **1** 487
Кислород
атмосферный как окислитель **1** 309–310
в биологических системах
– – – перенос и хранение **2** 312–321
– – – связывание с кобальтом **2** 316–317
выделение из воздуха **1** 291, 606
диаграмма *Фроста* **1** 315
ион O^{2-} как стандарт для ионных радиусов **1** 85
ковалентный радиус **1** 117
молекулярные орбитали **1** 145
образование в ядерных реакциях **1** 18
окисление с участием цитохрома P-450, механизм **2** 334–335
получение химическими способами **1** 306–307

синглетное состояние 1 607
соединения
– с галогенами 1 649–663
– с металлами 1 456
– с углеродом 1 557–561
средняя энтальпия связей 1 119, 121
твердотельный датчик для определения парциального давления 2 278–279
энергия ионизации и электронная конфигурация 1 51
Кислоты
аминокислоты 2 309–310
аминосульфоновая 1 242
Брёнстеда, *см.* *Брёнстеда* кислоты
жесткие 1 265–268
"кислый" протон 1 239
Льюиса, *см.* *Льюиса* кислоты
многоосновные 1 235–236
моноядерные 1 242
мягкие 1 265–268
названия 2 351–352
поверхностные 1 274
сильные 1 234
слабые 1 234
сопряженные 1 232
Кластеры 1 444
безлигандные 1 444
– анионы *p*-элементов 1 620–621
бора 1 528–538
вольфрама и молибдена 1 473
железо-серные комплексы 1 485–486
металлов 1 343–344; 2 202–206
– синтез 2 206–208
платины–олова 1 495–496
подсчет числа валентных электронов и строение 2 204–205
превращения лигандов 2 210–211
рубидия и цезия 1 451
связи металл–металл 1 472–479
тетраэдрический B_4Cl_4 1 522
триядерные металлов 1 479
углерода 1 549–551
элементов *p*-блока 1 620–624
Клатраты 1 410
Клебша–Гордона ряд 2 8
Кобаламины 2 336
Кобальт
в коферменте B_{12} 2 336–339
и моделирование связывания кислорода в биологических системах 2 316–318
ион кобальта(II) как кислота *Льюиса* 1 254
ионы кобальта(III) как окислители воды 1 306
катализаторы 2 231–232
комплекс с аланином, спектры КД 2 35
комплексы кобальта(III)
– – октаэдрические 2 73–74
– – стереохимия реакций гидролиза 2 71–72
комплексы с основаниями *Шиффа* 2 317–318
кристаллическая структура, политипия 1 68
минералы 1 455
Колебания молекулярные
активные в ИК спектрах 1 220, 224
– в спектрах КР 1 220, 224
антисимметричные валентные линейной молекулы 1 221
деформационные линейной молекулы 1 221
и симметрия 1 214–226
неактивные 1 220
нормальные 1 216–218
спектры колебательные 1 225–226
симметричные валентные линейной молекулы 1 221
уровни энергии 1 215
частоты и кривая потенциальной энергии 1 127
Комплексы
алкилидиновые *d*-металлов 1 464–465
биядерные 2 43–45
вернеровские 2 153, 159, 164
внешнесферные 1 331
внутрисферные 1 331
высокоспиновые 1 362
двухкоординационные ртути 1 489
додекаэдрические 1 342–343
инертные 1 386
координационно ненасыщенные 2 223
лабильные 1 386
d-металлов 1 330–394, 480–482; 2 50–96
низкоспиновые 1 362
октаэдрические, *см.* Октаэдрические комплексы
парамагнитные 1 363–366
плоско-квадратные, *см.* Плоско-квадратные комплексы
реакции 1 379–389
с аренами 2 197
с геометрией квадратной антипризмы 1 342
– – – – межгалогенные анионы 1 647
– – – – соединения лантана 1 502
с геометрией квадратной призмы
– – – – металлоорганические соединения кремния и олова 2 142

с циклобутадиеном 2 191
с циклооктатетраеном 2 198
со смешанной валентностью 2 43–45
тетрагонально-призматические со связью металл–металл 1 476–478
тетрагональные 1 370–372
тетраэдрические, *см.* Тетраэдрические комплексы
фосфоресцирующие 2 31–33
фторидные *d*-металлов 1 460
хиральные 1 353
– круговой дихроизм 2 34–36
цианидные *d*-металлов 1 460
циклопентадиенильные 2 191–197
электронные спектры 2 14–40
Конденсация окислительно-восстановительная 2 206
Конический угол *Толмена* 2 68–69
в комплексах никеля 2 173
Константа(ы)
диссоциации 1 381
кислотности 1 233
– типичные значения в воде 1 235
Маделунга 1 93
образования 1 381–383
– комплексов щелочных металлов с edta 1 449
образования комплекса
– – полная 1 381
– – ступенчатая 1 381
основности 1 233
равновесия и стандартные потенциалы 1 296–297
спин-спинового взаимодействия 2 358
Кооперативный магнетизм 2 282–285
Кооперативный эффект 2 314
гемоглобин и миоглобин 2 320
Координационное(ые) число(а) 1 63, 332
в ионных твердых соединениях 1 77
в металлах и ковалентных соединениях 1 68, 77
восемь 1 341–342
– комплексы кальция 1 450
– – лантана 1 502
– – тория 1 505–506
– – урана 1 505–506
высокие 1 341–343
девять
– комплексы *f*-металлов 1 342–343
– соединения урана 1 505–506
закономерности для *d*-металлов 1 460
и атомные радиусы 1 73, 85
и константа *Маделунга* 1 93–94
низкие 1 333–334
определяющие факторы 1 332–333
пять 1 337–339
– галогениды элементов группы азота 1 591
– гидриды алюминия и галлия 1 428
– дезоксимиоглобин 2 315–316
– комплексы платины 2 54–55
– соединения кремния 2 133
– стереохимия 2 72–73
семь
– бромид урана 1 505
– геометрия пентагональной бипирамиды 1 341
– комплексы кальция и магния с edta 1 449–450
– – иттербия 1 502
– – *d*-металлов 1 341
четыре 1 334–337
– галогениды 3*d*-металлов 1 469–470
– и электронное строение 1 369–372
– металлоорганические соединения бериллия и магния 2 117–118
– оксид лития 1 448
– периодат-ион 1 655
шесть 1 339–341
– геометрическая изомерия 1 351–352
– карбонилы 2 175
– лития фторид 1 448
– периодат-ион 1 655
– свинцовый сурик 1 495
Корунд 1 493
структура 2 278
Косси–Арлмана механизм 2 237
Кофермент B_{12} 2 336–339
Краун-эфиры 1 448–449
Кремний
аморфный 1 430
диоксид 1 584
и лиганд Cp* 2 140
карбид
– запрещенная зона 1 182
– полиморфная фаза со структурой вюртцита 1 81
– политипия 1 68
ковалентный радиус 1 117
получение 1 519
– восстановлением 1 289, 546
– чистого 1 430
силициды 1 575
соединения
– с кислородом 1 567–569
– с углеродом 1 567
тетрахлорид, точечная группа симметрии 1 198

фториды как кислоты *Льюиса* 1 258
хлорид 1 289
элементоорганические соединения 1 569; 2 129–140
– – катенация 2 136–137
энтальпия связи 1 119
Криолит 1 290
Криптон, реакции с фтором 1 630, 670–671
Кристаллическая решетка
гранецентрированная кубическая 1 64
объемноцентрированная кубическая 1 67–69
примитивная кубическая 1 67–69
Кристаллическая(ие) структура(ы)
антифлюорита 1 78, 80–81
– оксид лития 1 448
вюртцита 1 78, 81–82
– бериллия оксид 1 448
– константа *Маделунга* 1 94
– сульфиды цинка и кадмия 2 294
гексагональная слоистая (нитрид бора) 1 524–525
дисульфидов (слоистая) 1 483–484; 2 296–298
каменной соли 1 78–79
– галогениды *s*-металлов 1 447
– ионов M^{2+} оксиды 1 618–619
– кадмия оксид 1 489
– константа *Маделунга* 1 94
– металлоподобные карбиды 1 565
– монооксиды *d*-металлов 1 470; 2 274–277
– щелочных металлов гидриды 1 411–413
карбида кальция 1 563
корунда 2 277–278
марказита 1 483–484
перовскита 1 78, 83–84; 2 281–282
пирита 1 483–484
рутила 1 78, 83
– дигалогениды металлов 1 469, 479
– константа *Маделунга* 1 94
– оксиды MO_2 1 619
– свинца оксид 1 495
сфалерита 1 78, 80
– бора нитрид 1 524–525
– константа *Маделунга* 1 94
– сульфиды цинка и кадмия 2 294
флюорита 1 78, 80–81
хлорида цезия 1 78, 79–80, 447
шпинели, *см.* Шпинели
Кристаллического поля теория 1 357–369
и магнитные измерения 1 363–366
сильное поле 1 362
слабое поле 1 362
Кристаллографического сдвига плоскость 2 266–267
Кройца–Таубе ион 2 44
Круговой дихроизм 2 34–36
Ксенон 1 630
перксенат-ион 1 668
распространенность 1 665
тетрафторид, точечная группа симметрии 1 198
фториды 1 667–668
Ксенотим 1 500
Ксилол, каталитическая изомеризация 2 253
Кюрий 1 508–509

Лазер рубиновый 2 32
Лантаниды 1 25, 499–505
ионы Ln^{3+} 1 501–503
– – магнитные свойства 1 503
лантанидное сжатие 1 47
– – и атомные радиусы 1 74
микросостояния 2 8
разделение 1 499–500, 504–505
β-Латунь 1 75
Лед, структура 1 408–410
Лиганды
π-акцепторные 1 378, 443; 2 163–165
– во взаимодействии с гемоглобином и миоглобином 2 314–315
алкеновые 2 186–187
алкилиденовые 2 183–185
алкилидиновые 2 185–186
алкильные 2 182–183
алкиновые 2 190
π-аллильные 2 188–189
амбидентатные 1 347
диеновые 2 187–188
π-донорные 1 378
σ-донорные 1 443
криптанды, комплексы со щелочными металлами 1 449, 621
монодентатные 1 345
мостиковые 2 77
органические 2 156
полидентатные 1 345
полиеновые 2 187–200
углеводороды с открытой цепью 2 181–190
формальный заряд и степень окисления 2 159–160
фосфиновые как мостики у связи Pt–Pt 1 481–482
хелатные 1 348–349
хемосорбированные 2 243–244

Литий
алкиллитиевые соединения 1 443
галогениды, энтальпии решеток 1 96
дилитийкарбораны 1 543
интеркалация в сульфид титана 1 484
конфигурация основного состояния 1 39
металлоорганические соединения 2 114
метиллитий 2 98, 100–101
нитрид 1 446
образование в ядерных реакциях 1 19
образование He из Li 1 397
оксид 1 101
сродство к электрону 1 53
Льюиса кислоты 1 254–262
алкильные соединения алюминия 2 112, 127
гидриды бора 1 424–426
жесткие 1 264–267
катион водорода 1 399–400
металлоорганические соединения 2 112
– – триалкилгаллий 2 128
мягкие 1 264–267
тригалогениды бора 1 519–523
Льюиса комплексы с тригалогенидами бора 1 520–521
Льюиса основания 1 254
вода 1 435
– взаимодействие с бораном 1 424
жесткие 1 264–267
мягкие 1 264–267
реакции с кластерами бора 1 538–541
Льюиса структуры 1 108–126
резонанса концепция 1 110–112
резонансный гибрид 1 111
сравнение с описанием по методу МО 1 150–153
Люминесценция 2 31–33

Магний
в слоистых алюмосиликатах 1 570
дигидропорфириновый комплекс, хлорофилл a_1 2 340–344
интерметаллическое соединение с цинком 1 76
карбонат, разложение 1 100
катион, сравнение с ионом кальция в биологических системах 2 311–312
металлоорганические соединения 2 117
образование в ядерных реакциях 1 21
оксид 1 76–77
– восстановление 1 286
пассивация 1 306, 446
получение 1 282
силикат 1 251
Магнитная восприимчивость, измерение 1 363–364
Марганец
манганат-ион, диспропорционирование 1 308
минералы 1 454
перманганат-ион, стандартный потенциал 1 295
Пурбэ диаграмма 1 323
степень окисления в перманганат-ионе 1 115
Фроста диаграмма 1 318
Марказит, структура 1 483–484
Маркуса теория 2 81–83, 331–333
Матричной изоляции метод 1 647
Медь
бис(салицилальдимино)медь(II) 2 39
в гемоцианине 2 314
гидрометаллургическое восстановление меди(II) 1 404
диспропорционирование 1 308
дифторид 1 638
интерметаллическое соединение с золотом 1 76
как восстановитель 1 596
катализаторы 2 131
комплексы меди(II) как катализаторы 2 235–236
минералы 1 454
окисление на воздухе 1 309–310
получение 1 282, 287
сплавы
– с золотом 2 264
– с никелем 1 75
– с цинком 1 75
Металлобораны 1 541
Металлоорганические соединения
алюминия 2 124–127
бериллия 2 117–118
бора 2 123–124
галлия 2 128–129
гидридные *d*-металлов 2 177–178
индия и таллия 2 129
кадмия 2 120–121
кофермент B_{12} 2 336–339
кремния 2 130–140
лития 2 114
магния 2 117
мышьяка 2 143–146
номенклатура 2 355
олова 2 140–143
ртути 2 121–122
свинца 2 140–143

сурьмы **2** 144–146
цинка **2** 120–121
элементов d- и f-блоков **2** 152–215
элементов s-блока **2** 100–101
элементов главных групп **2** 97–151
Металлоферменты **2** 307–308
нитрогеназа **1** 588
Металлоцены **2** 191–200
соединения внедрения **2** 301
Металлы **1** 441–514
акваионы **1** 435
биологическая роль ионов **2** 307–311
благородные **1** 443, 479–482
бориды $3d$-металлов **1** 529
водород в металлическом состоянии **1** 396–397
дикарбиды **1** 563–564
карбонатные комплексы **1** 559–560
карбонилы, *см.* Карбонильные соединения
монетные **1** 479–480
окисление водой **1** 305–306
полиморфизм **1** 71–73
получение безводных галогенидов **1** 657–658
селениды **1** 619–620
структуры **1** 67–76
сульфиды **1** 619–620
теллуриды **1** 619–620
Метан
геометрия молекулы и модель ОЭПВО **1** 407
симметрия молекулы **1** 198
Метаниды **1** 563
Метанол, синтез из монооксида углерода и водорода **1** 403–404
Метансульфоновая кислота **1** 638
Метки **1** 397
Механизмы химических реакций
ассоциативный **2** 53
– замещение в карбонилах **2** 174–176
взаимного обмена **2** 54
диссоциативный **2** 53
Миграция метильной группы **2** 76
Микроволновая спектроскопия и изучение водородных связей **1** 410
Микросостояния **2** 7
конфигурации d^2 **2** 10
конфигурации p^2 **2** 7
Минералы, роль в биологических системах **2** 310
Миоглобин **2** 313
активный центр **1** 338
расположение атомов железа(II) **2** 315
Мишметалл **1** 500
Модификаторы стекла **2** 292–293
Молекулы
гетероядерные двухатомные **1** 134
– – молекулярные орбитали **1** 145–153
гомоядерные двухатомные
– – метод ВС **1** 128–129
– – метод МО **1** 138–145
– – энергии орбиталей **1** 143
многоатомные
– метод ВС **1** 128–132
– молекулярные орбитали **1** 153–170
– номенклатура **2** 349
полярные **1** 201
строение **1** 108–190
– и симметрия **1** 191–229
Молекулярные орбитали
делокализованные в кластерах бора **1** 530–531
для многоатомных молекул **1** 153–170
для монооксида углерода **2** 261
для фрагмента ML_5 **2** 40–41
и геометрия молекул **1** 167–171
локализованные **1** 164; **2** 101
связывающие в $[B_6H_6]^{2-}$ **1** 534–535
Молекулярные сита **1** 571–575
состав и свойства **1** 573
Молекулярных орбиталей метод **1** 134–153
базисный набор орбиталей **1** 135, 141
геометрия молекул **1** 167–171
диаграммы энергетических уровней МО **1** 137
орбитальное приближение **1** 134
построение МО из линейных комбинаций АО **1** 372–376
– – из симметризованных АО **1** 211–213
формирование зон **1** 170–181
Молибден
дисульфид, структура **2** 296–297
кофактор для нитрогеназы **2** 339–340
минералы **1** 454
нитридокомплекс **1** 465
оксид, плоскости кристаллографического сдвига **2** 266–267
полиоксоанионы Mo(VI) **1** 251, 466–467
превращение в технеций **1** 21
тройная связь Mo≡Mo, присоединение HI **1** 478
фазы *Шеврёля* **2** 301–302
Фроста диаграмма **1** 458
Молярный объем, периодичность **1** 23
Монацит **1** 499
Моносульфиды d-элементов **1** 482–483
Монсанто-процесс **2** 233–235

Мочевина, получение из CO_2 **1** 560–561
Мультиплетность **2** 9, *см. также* Термы спектроскопические
Мусковит **1** 570
Мышьяк
арсин **1** 434
как легирующая добавка **1** 184
как примесь в кристалле кремния **2** 265
катенация **2** 147
ковалентный радиус **1** 117
оксиды **1** 602
элементоорганические соединения **2** 143–146

Надпероксид-ион **1** 447
Надпероксиды щелочных металлов **1** 447, 618
Нанотрубки **1** 552–553
Натриды **1** 452–453
Натрий
атомный радиус **1** 73–74
в цеолитах **1** 574
как легирующая добавка в β-Al_2O_3 **2** 272
конфигурация основного состояния **1** 42
нафталиды **2** 98, 101, 115–116
раствор в жидком аммиаке **1** 451–452
реакция с четыреххлористым углеродом **1** 556–557
хлорид, структура **1** 78–79, 87
Неводные растворители **1** 271–272
применение в синтезах **1** 615–616
Негидридообразующие элементы **1** 413
Нейтрино **1** 17–19
Неон
заполненная валентная оболочка **1** 42
превращение в магний **1** 21
энергия ионизации **1** 51
Неподеленные электронные пары **1** 108, 495
и прочность связей **1** 120
Нестехиометрические соединения **2** 267–268
Нефелоауксетический ряд **2** 21–22
Нивелирующий эффект **1** 237–239
Низкотемпературный синтез твердых веществ **2** 273
Никель
безэлектродное покрытие **1** 604
гидрид **1** 413
как катализатор гидрирования **2** 249
комплексы, конический угол **2** 173
минералы **1** 455
образование в ядерных реакциях **1** 20
оксид, точечные дефекты **2** 274–275
сплав с медью **1** 75
Никотинамидадениндинуклеотид **2** 326–327
Ниобий
октаэдрические кластеры **1** 474
полиоксоанионы ниобия(V) **1** 251, 466
Нитрогеназа **1** 588; **2** 339–340
Нитрозония ион **1** 597
Номенклатура химическая **2** 349–355
аминокислот **2** 309
гидридов бора **1** 422
координационных соединений **2** 350
лигандов **1** 345–347; **2** 153–154
металлоорганических соединений элементов главных групп **2** 98–99
молекулярных соединений водорода **1** 405–406
кислот **2** 351–352
солей **2** 353
Нуклеофильная атака
на карбонилы металлов **2** 210
на координированный лиганд **2** 224–225
окислительное присоединение **2** 85
Нуклеофильного различения фактор **2** 58
Нуклеофильное замещение **2** 51
Нуклеофильность **2** 51
параметр **2** 57
Нуклид **1** 18
Нулевого заряда точка **1** 250

Область устойчивости воды **1** 304, 307
Обмена реакции **1** 264
алкенов **2** 186
и синтез алкилборанов **2** 123
– – алкилпроизводных элементов группы 14/IV **1** 522
– – галогенидов бора **1** 519
– – металлоорганических соединений **2** 105–107
– – производных галогенидов бора **1** 522
– – соединений водорода **1** 418–421, 426–427
и формирование связи Si–H **1** 430–431
Одномерные твердые тела **1** 178–180
Одноэквивалентные процессы **2** 84
Озон **1** 607
свойства **1** 607
структура *Льюиса* **1** 110–111
Окисление **1** 281–329
висмутом **1** 586
водой **1** 305–306
галогенидов в промышленности **1** 631–632
гидридов бора **1** 424
для получения простых веществ **1** 290

и интеркаляция **2** 298–301
каталитическое **2** 225–226
– диоксида серы **2** 251–252
металлоорганических соединений **2** 108
синтез карбонилгалогенидов металлов **2** 179
Окислители **1** 281
вода **1** 469
гексафторид платины **1** 459
межгалогенные соединения **1** 643
хлор **1** 658–659
хромат, перманганат и феррат **1** 457
Окислительно-восстановительная пара **1** 292
Окислительно-восстановительные реакции **1** 281–329
ацетилена с металлами **1** 564
внешнесферный механизм **1** 299; **2** 77
внутрисферный механизм **1** 299; **2** 77
восстановительный разрыв связей C—H **2** 116
интеркалаты графита, синтез **1** 563
ионов *d*-металлов **1** 468–471
комплексов *d*-металлов **2** 76–87
металлов *s*-блока **1** 446
некомплементарные **1** 299
оксоанионов и оксокислот галогенов **1** 651–656, 659
оксоанионов серы **1** 616–618
полуреакции **1** 292–297
ферредоксина **1** 485
элементов группы азота **1** 592–604
элементов 12-й группы **1** 487–488
Окружающая среда
фотохимический смог **1** 597, 607
химия природных вод, диаграмма *Пурбэ* **1** 323–324
экологически безопасное извлечение меди **1** 287
Оксиды
азота **1** 594, 596–598
безводные **1** 246–248
бора **1** 523–524
висмута **1** 602
высшие 3*d*-металлов **2** 277–279
галогенов **1** 649–650
кислотные **1** 246
металлов **1** 443, 618–619
монооксиды 3*d*-металлов **2** 274–277
мышьяка **1** 602
нестехиометрические **2** 268
низшие **1** 451
основные **1** 246
серы **1** 613–614
сурьмы **1** 602
углерода **1** 557–561
фосфора **1** 602
элементов *p*-блока **1** 611–618
элементов группы азота **1** 592–604
Оксоанионы
азота(V) **1** 593–596
галогенов **1** 650–653
серы **1** 616–618
фосфора **1** 319, 603
d-элементов **1** 461
– тетраэдрические комплексы **1** 334–335
p-элементов **1** 516–517
– окисление **1** 299–301
Оксогалогениды
серы **1** 613–615
халькогенов **1** 614
Оксокислоты **1** 241
галогенов **1** 650–652
замещенные **1** 242–244
строение и рK_a **1** 244–245
хлора **1** 651
Оксокомплексы моноядерные *d*-металлов **1** 461–464
Оксосоединения
бора **1** 523–524
ванадия **1** 462–463
Октацианомолибдат **1** 460
Октаэдрические комплексы **1** 339–341
алюминия фторид **1** 492
боргидрид-ион $[B_6H_6]^{2-}$ **1** 534
карбонилы **2** 167–171
металлов *d*-блока **1** 471
реакции замещения **2** 64–75
Олово
анионные кластеры **1** 621
металлоорганические соединения **2** 140–143
– – применение **2** 141
– – с пентагонально-призматической координацией **2** 142
оксид олова(II), амфотерность **1** 247
полиморфизм **1** 72–73
получение **1** 491, 546
соединения **1** 495–496
станнан **1** 432
станнаэтены **2** 141
хлорид, структура *Льюиса* **1** 258
Оптическая активность **1** 203
Оптические волокна **2** 293
Орбитали
атомные **1** 27–36
– граничные поверхности **1** 35–36
вырожденные **1** 28

высшая занятая МО **1** 145
гибридные **1** 131
граничные **1** 54, 145
– в ионах Cu, Ag, Au **1** 481
– в металлоценах **2** 194–197
– и образование комплексов кислота–основание *Льюиса* **1** 263
делокализованные **1** 158
– гексаметилдисилоксан **2** 130
– металлоподобные гидриды **1** 413–414
линейные комбинации **1** 135
локализованные молекулярные **1** 164; **2** 101
метод МО, *см.* Молекулярных орбиталей метод
несвязывающие **1** 147
нечетные **1** 144
низшая свободная МО **1** 145
однократно занятые **1** 145
перекрывание **1** 136
– и образование комплексов *Льюиса* **1** 262
порядок заполнения **1** 41
радиальные **1** 534–535
разрыхляющие **1** 136
симметризованные линейные комбинации **1** 205
симметрия **1** 205–214
тангенциальные **1** 534–535
четные **1** 144
d- **1** 30, 36, 43
p- **1** 30, 35
s- **1** 30, 35
δ- **1** 143
π- **1** 141
σ- **1** 141
Ортоклаз **1** 571
Осмий
нитридокомплекс **1** 465
оксокомплекс **1** 463–464, 551
осмоцен **2** 192
пентаамминные комплексы **1** 471
тетраоксид **1** 619
Основания
Брёнстеда **1** 230–239
– протонирование **1** 418
– сероводород **1** 436
жесткие **1** 264–269
Льюиса **1** 254
– в реакции с бораном **1** 424–425
– взаимодействие с кластерами бора **1** 538–541
– вода **1** 435
мягкие **1** 264–269
сильные **1** 234
слабые **1** 234
сопряженные **1** 232
Осциллятор гармонический **1** 214–215
Отталкивание в кристаллической структуре при перекрывании электронных оболочек **1** 95
Отталкивание электронных пар валентной оболочки (модель) **1** 122–126
пентафенилмышьяк **2** 146
соединения висмута **1** 498
соединения водорода **1** 410

Пайерлса искажение **1** 178–180; **2** 297
Палладий
гидрид **1** 413
ИК спектр $Pd(NH_3)_2Cl_2$ **1** 224
как катализатор синтеза ацетальдегида из этилена **2** 235–236
комплексы палладия(II) с арсинами **2** 144
– с мостиковыми фосфиновыми лигандами **1** 481–482
плотность тока обмена **2** 254–255
сплав с серебром, применение **1** 414–415
Парамагнетизм
иона Xe_2^+ **1** 669
кислорода **1** 606–607
серы **1** 608
спиновый **1** 365–366
ферритов **2** 281
Параметр(ы)
Драго–Вейленда **1** 269
кислотности термодинамические **1** 268–269
нефелоауксетический **2** 21
нуклеофильности **2** 57
Рака **2** 13–14
электростатический **1** 99
– и константа кислотности **1** 241
Пассивация **1** 306
за счет образования фторидного слоя **1** 636, 643
Паули принцип **1** 37; **2** 10
и заполнение молекулярных орбиталей **1** 137–138
Пентагапто-координация **2** 117–118
Пентакарбонилжелезо **1** 166–167, 171; **2** 176–177
Пентаметилциклопентадиенил
как лиганд **2** 153
присоединение к атому кремния **2** 140
Первичная координационная сфера **1** 331

Перенапряжение 1 290
и скорость реакции 1 298
образование водорода 1 402
при окислении водой 1 305–306
свинцовые кислотные аккумуляторы 1 496–497
электролитическая ячейка 2 254–256
Перенос заряда
лиганд–металл 2 22–25, 88
металл–лиганд 2 22, 25–26, 88
Переходы электронные
дипольный момент перехода 2 27
запрещенные 2 27
– по спину 2 27
межвалентные 2 44–45
поля лигандов 2 14–22
разрешенные 2 27
– и четность 2 29–30
с переносом заряда 1 262; 2 22
– – – и окислительно-восстановительные реакции 2 88
d–d 2 14–22, 30
Периодическая система элементов 1 22
и строение атома 1 44–45
современный вид таблицы 1 24–25
– – – блоки 1 25
– – – группы 1 24
– – – периоды 1 24
Перовскиты 2 281–286
сверхпроводимость 2 286–290
структура 1 78, 83–84; 2 281–282
Пероксиды
водорода, точечная группа симметрии 1 198
металлов 1-й группы 1 101, 447
Пероксодисульфат-анион 1 616
Пигменты-"антенна" 2 342
Пирит, структура 1 484; 2 296
Пиролитические реакции 1 430
образование боранов и боргидридов 1 538
Пирометаллургия 1 285
Платина
взаимодействие с фуллеренами 1 550–551
как материал для электродов 2 279
комплексы платины(II)
– – плоско-квадратные 2 74, 344
– – с арсином 2 144
комплексы с мостиковыми фосфиновыми лигандами 1 481–482
окислительно-восстановительные реакции с участием Pt(IV) 2 84–85
Платиновая чернь 2 255
Платиновые металлы 1 479, 481
Плоско-квадратные комплексы 1 334–335, 370
координационно ненасыщенные 2 223
металлов *d*-блока 1 471
платиновых металлов и золота 1 480–482
платины 2 344
реакции замещения 2 56–63
16-электронные 2 158
Плотнейшие упаковки 1 63–67
гексагональная 1 64
кубическая 1 64
пустоты 1 64–67
Плотность вероятности частицы 1 25
Плотность состояний 1 176–177
Плотность тока обмена 2 254–255
Плюмбан 1 432
Пниктиды 1 582–606
Позитрон 1 17–18
Полевые шпаты 1 571
Полианионы
образование 1 248–249, 251–253
полибораты 1 524
Поликатионы 1 622–623
полимеризация акваионов 1 249–250
халькогенов 1 616
Полимеризация с раскрытием цикла 2 238
Полиморфизм
металлов 1 71–73
– и температура 1 72–73
элементов группы бора 1 518
Полиоксоанионы 1 249, 251–253
образование полиоксосоединений 1 248–253
Полиоксометаллаты 1 465–468
Полисульфиды 1 485–486, 619–620
Политипия 1 64
металлов 1 68
сульфидов *d*-элементов 2 296
Полоний, свойства 1 609
Полосы переноса заряда 1 261–262; 2 22–26
Полуметаллы 1 177
висмут 1 587
Полупроводники 1 181–185
акцепторная зона 1 185
донорная зона 1 185
кремниевые 1 565–566
легирование 1 184
примесные 1 184
собственные 1 182
n-типа 1 184
p-типа 1 185
Полуреакции 1 292

Поля лигандов теория 1 357, 372–379
граничные орбитали 1 375
параметр расщепления полем лигандов 1 357–360
переходы поля лигандов 2 15–22
происхождение цвета рубина 1 493
энергия стабилизации полем лигандов 1 360–361
Поляризуемость 1 58
Порфирины 2 319
Потенциальная энергия
водородной связи 1 408–409
ионных кристаллов 1 92–97
кривые для молекул 1 127
– – – и частота колебаний 1 127
кривые для реакций 2 79–81
Правило(а)
18 электронов 2 155
– – и карбонилы металлов 2 155–159
запрета 1 220–221
Захариасена 2 292
непересечения 2 19, 80–81
октета 1 108–109
отбора *Лапорта* 2 29–31
Полинга 1 244–245
Уэйда 1 551–553, 620–621
Уэйда–Мингоса–Лойера 2 204
Хегга 1 155–159
Хунда 1 41; 2 11–12
Принцип заполнения электронных оболочек 1 41–44
для комплексов *d*-металлов 1 361–363, 375–376
для молекул 1 144
Присоединения реакции
окислительные 1 402–403
– каталитические 2 226–227
– комплексов благородных металлов 1 481
– молекулы H_2 к комплексам металлов 2 85, 181
хлороводорода к боразину 1 527
Проводимость электрическая
металлическая, критерий 1 171
прыжковый механизм в монооксидах 3*d*-металлов 2 276–277
Проникновение электронов 1 37–41
Протолитические реакции
галогенидов бора 1 520–521
галогенсиланов 2 134–135
металлоорганических соединений 2 111–112
образование арсина и стибина 1 434
Протонирование
связей металл–металл в металлоорганических соединениях 2 209
синтез соединений водорода 1 417, 436–437
Процесс
Габера 1 433–434, 588
Клауса (получение серы окислением) 1 291
Пиджеона 1 282
Холла–Эру 1 289, 518
Чохральского 1 289
Псевдовращение по *Берри* 1 338–339
Псевдогалогениды 1 639
Псевдогалогены 1 638
Пустоты в плотнейших упаковках 1 64–67
октаэдрические 1 65–66
тетраэдрические 1 67
Пьезоэлектричество 2 285

Равновесие
комплексообразования 1 380–386
переноса протона в воде 1 232–237
Радиального распределения функция 1 33–34
Радиусы
атомные 1 45–48
вандерваальсовы 1 118
– атома фтора 1 409
ионные 1 45–48, 85–87
– и устойчивость соединений 1 100–101
ковалентные 1 45–46, 117
термохимические 1 97–98
Радон
относительная распространенность 1 665
соединения 1 670
Различимости диапазоны для кислот и оснований 1 238–239
β-Распад 1 21
β-частица 1 17, 397
Рассеивание носителей заряда 1 176
Рассела–Саундерса взаимодействие 2 8, 33
Растворители
диметилсульфоксид 1 270–271
как кислоты и основания 1 269–270
кислотные и нейтральные 1 273
кристаллизационные (решеточные) 1 332
метилцианид 1 271
неводные 1 271–272, 615–616
основные 1 270

Расщепление
восстановительное **2** 116
гетеролитическое **1** 419
– с переносом гидрид-иона **1** 419–420
– – – протона **1** 421
гомолитическое **1** 420
– радикальное **1** 420
несимметричное **1** 425
симметричное **1** 424
ядер тяжелых элементов **1** 507–508
Реакции слияния ядер **1** 18–19
Реакции химические
ассоциативные **1** 387–388
– активация октаэдрических комплексов **2** 70–71
– лимитирующая стадия **2** 55–56
внедрения
– интеркалация **2** 298–300
– карбонильной группы **2** 76
– каталитические процессы **2** 223–224
– с участием цитохрома Р-450 **2** 333–335
второго порядка, константы скорости **2** 84
гидрометаллирование **2** 107
диссоциативные **2** 53
– замещение **1** 388–389; **2** 172
– лимитирующая стадия **2** 55–56
замещения, *см.* Замещения реакции
кислотно-основные гетерогенные **1** 274–275
колебательные **1** 653–654
конденсации
– образование металлических кластеров **2** 206, 208
– темплатный эффект **1** 350
миграционного внедрения **2** 130
– – в кластерах металлов **2** 210
– – каталитические **2** 231–232, 234–236
обмена, *см.* Обмена реакции
окислительно-восстановительные, *см.* Окислительно-восстановительные реакции
первого порядка **2** 63
перераспределения **2** 106
– борорганических галогенидов **2** 124
– соединений элементов 14-й группы **2** 132–133
присоединения, *см.* Присоединения реакции
расщепления
– боранов под действием оснований *Льюиса* **1** 538–539
– связи C–H в металлоорганических соединениях **2** 202
трансметаллирование **2** 104–105
– получение соединений диалкилбериллия **2** 117
Фриделя–Крафтса **1** 257; **2** 192–193
Редкоземельные элементы **1** 501–504
Рений
нитридокомплекс **1** 465
оксид, структура **2** 281–282
оксокомплексы **1** 464
трихлорид **1** 475
Рентгеновские эмиссионные спектры **1** 178
Рентгеноструктурный анализ **1** 69–71
определение строения гидридов бора **1** 528
Решетка пространственная **1** 62–63
Ридберга постоянная **1** 28
Робина–Дея классификация **2** 44
Родий
как катализатор **2** 228–230
– – для получения уксусной кислоты **2** 234–235
промышленное применение **1** 479
родий(I)
– комплексы с арсином **2** 144
– окислительное присоединение водорода **2** 228
фосфиновые комплексы как катализаторы **2** 233
Ртуть
комплексы с КЧ 2 **1** 489
металлоорганические соединения **2** 121–122
получение **1** 487
сверхпроводимость **2** 286
твердые электролиты **2** 272–273
Рубидий, энергия ионизации **1** 60
Рубин **1** 494; **2** 32, 278
Рутений
диоксид как катализатор **2** 255
комплексы
– как катализаторы для образования O_2 **1** 306–307
– нитридокомплекс **1** 465
– пентаамминный **1** 471
– с фуллереном **1** 551
рутеноцен **1** 202; **2** 192

Сажа **1** 553–554
Сапфир **1** 493
Сверхкислота **1** 259–260
Сверхобменное взаимодействие (в антиферромагнетиках) **2** 283–284
Сверхпроводники **1** 171, 185–186; **2** 286–290
высокотемпературные **1** 185–186; **2** 286–290

куперовские пары электронов **1** 185; **2** 288
лантансодержащие **1** 503
фазы *Шеврёля* **2** 301–302
Свинец
классификация в концепции “жесткие” – “мягкие” **1** 517
металлоорганические соединения **2** 140–143
плюмбан **1** 432
получение **1** 491, 546
соединения **1** 495–496
степени окисления **1** 490
фторид **1** 638
Свинцовый аккумулятор **1** 497
Свободная энергия *Гиббса*
активации в катализе **2** 220
и растворимость **1** 103–104
образования
– воды **1** 435
– и константа образования **1** 381
– комплексов **1** 267
– соединений водорода **1** 416–417, 436
связи P–O–P в биологических системах **1** 252–253
стандартная реакции
– – и выбор процесса восстановления **1** 283–287
– – и стандартные потенциалы **1** 293–294
– – измерение с помощью гальванического элемента **1** 293–294
– – окисления ионов Cl^- в воде **1** 290
Связь(и)
водородная, *см.* Водородная связь
ионная **1** 61, 146
– энергия **1** 89–92
ковалентная **1** 108
– полярная **1** 146
корреляции прочности, длины и порядка **1** 152–153
металл–металл **1** 258
– в соединениях *d*-металлов **1** 472–479; **2** 203, 211
– – – *f*-металлов **2** 203–211
– – – ртути **1** 488
– и спектры соединений **2** 40–45
– и электронные переходы **2** 89–91
– кратная **2** 43, 147–148
– тройная **1** 476–478
металлическая **1** 61
порядок **1** 151
прочность **1** 118–119
– и порядок **1** 152
силовая постоянная **1** 215
трехцентровая двухэлектронная **1** 158
четырехцентровая двухэлектронная **2** 100
δ- **1** 476
π- **1** 129, 377–379
– в графите **1** 546–547
– в оксосоединениях ванадия **1** 462–463
– металл–металл **1** 475–476
σ- **1** 127, 372–377
– в графите **1** 546–547
– металл–металл **1** 475–476
– метод ВС для двухатомных молекул **1** 126–129
– теория поля лигандов **1** 372–379
Сегнетоэлектрики **2** 281
Селен
валентных электронов число **1** 44
галогениды **1** 610
катион **1** 622–623
ковалентный радиус **1** 117
оксоанионы **1** 618
селениды металлов **1** 619–620
серый **1** 609
черный **1** 609
Сера
галогениды **1** 609–611
гексафторид
– геометрия **1** 122–123
– молекулярные орбитали **1** 161–163
– точечная группа симметрии **1** 198
– центр инверсии **1** 194
дигалогениды сульфурила **1** 614
диоксид
– как кислотный растворитель **1** 273
– как основание *Льюиса* **1** 259–260
– структура *Льюиса* **1** 110
ковалентный радиус **1** 117
оксиды **1** 613–614, 616
оксоанионы, свойства **1** 617
получение окислением **1** 291
реакция с кислородом **2** 251–252
свойства **1** 608
соединения с азотом, строение **1** 623–624
– – углеродом **1** 560
сульфат-ион, структура *Льюиса* **1** 110
сульфидные комплексы металлов **1** 485–486
сульфиды **1** 482–484
– нестехиометрия **2** 268
сульфит-ион, структура *Льюиса* **1** 110
триоксид как кислота *Льюиса* **1** 260
энтальпия связей **1** 119

Серебро
ион Ag^{+}, комплекс с бензолом **1** 254–255
как катализатор в производстве окиси этилена **2** 221
окисление воды ионом Ag^{2+} **1** 306
степени окисления **1** 468
тетраиодомеркурат(II) **2** 271–272
хлорид
– структура **1** 78–79
– энтальпия решетки **1** 96
электролиты твердые **2** 271–274
энергия ионизации **1** 60
Силазаны **2** 134
Силаны **1** 405, 429–432
Силаэтены **2** 138–140
Силикагель **2** 240
Силиконовые полимеры **1** 569; **2** 135
Силоксаны **2** 134–135
Сильные взаимодействия **1** 16
Симметрии операции **1** 191–196; **2** 361
вращение **1** 192
вращение с отражением **1** 195
– – – и хиральность **1** 353–355
единичная (тождество) **1** 192
инверсия **1** 193
отражение **1** 192
Симметрии элементы **1** 191–196
зеркально-поворотная ось **1** 196
– – и форма **1** 198
плоскость симметрии **1** 192
поворотная ось **1** 192
центр инверсии (симметрии) **1** 194
– – – и правило запрета **1** 220
Симметрия
молекул **1** 191–226
– и колебательные спектры **1** 225–226
молекулярных колебаний **1** 214–226
орбитальная **1** 204–214
приложения **1** 201–204
тетраэдрические комплексы **1** 334–335
точечные группы **1** 192
Скандий
валентных электронов число **1** 44
низшие галогениды **1** 472–473
окисление водой **1** 305
Сканирующая туннельная микроскопия **2** 244
Скручивание
Бейлара **2** 74–75
Рея–Датта **2** 74–75
Смог фотохимический **1** 607
реакции **1** 597
Содалитовая полость **1** 573–574
Соединения
бинарные элементов *s*-блока **1** 446–448
сэндвичевые **2** 190
электронодефицитные **1** 163–164, 405
– элементов группы бора **2** 122–129
электроноизбыточные **1** 405
– элементов группы азота **2** 143–148
– элементов групп 15/V–17/VII **1** 423–437
“электроноточные” **1** 405
– водорода **1** 405
– элементов группы углерода **1** 429–432; **2** 129–143
Сольватохромизм **2** 22
Сопропорционирование **1** 309
и диаграмма *Фроста* **1** 317–318
синтез N_2O **1** 599
Сопряженные углеводороды, стандартные потенциалы **2** 115
Сорe полоса
в спектрах хлорофилла **2** 342
– – цитохрома Р-450 **2** 333
Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская) **1** 218–220
резонансная **2** 28–29
спектры карбонильных соединений **2** 168, 170
Спектрохимический ряд **1** 359
Спин(ы) электрона(ов) **1** 30
и правила отбора **2** 27
корреляция **1** 42
спаренные **1** 37
Спин-орбитальное взаимодействие **2** 8
Спин-спиновое взаимодействие в ЯМР **2** 358
Сплавы **1** 74–76
медь–золото, дефекты **2** 264
палладий–серебро, применение **1** 414
Сродство к электрону **1** 53–54
атома водорода **1** 401
Стандартное состояние биохимическое **1** 320
Стандартные потенциалы **1** 293–296; **2** 370–391
влияние комплексообразования **1** 324–325
галогенов **1** 636
иона кадмия **1** 487
иона меди **1** 487
иона серебра **1** 487
иона цинка **1** 487
сопряженных углеводородов **2** 115
щелочных металлов **1** 446
Станнан **1** 432
Станнаэтены **2** 141

Стекла **2** 290–294
боратные **1** 524
боросиликатные **1** 524
силикатные **1** 568–569
Стеклообразное состояние **2** 290
температура перехода **1** 569; **2** 292
Степень(и) окисления **1** 114–115
актинидов **1** 505
во фторидах **1** 638
водорода **1** 401–402
галогенов **1** 656–663
германия в элементоорганических соединениях **2** 147
и устойчивость соединений **1** 102
и формальные заряды лигандов **2** 159–160
лантанидов **1** 501–502
металлов группы 13/III **1** 492–494
d-металлов **1** 453, 455
– высшая **1** 455–468
– изменение устойчивости вниз по группам **1** 458–460
– промежуточные **1** 468–471
3*d*-металлов **1** 468–470
4*d*- и 5*d*-металлов **1** 471
мышьяка, сурьмы и висмута в элементоорганических соединениях **2** 143–146
низшие
– азота **1** 599
– галлия, индия и таллия **1** 493–494
равная номеру группы в *p*-блоке **1** 517
серы **1** 616–518
смешанная **1** 493
– в оксиде свинца **1** 495
хлора **1** 650–651
– взаимопревращения различных частиц **1** 652–653
s-элементов **1** 444
элементов группы азота **1** 592
Стереохимическая инертность **1** 124
Стереохимия
замещение в октаэдрических комплексах **2** 71–73
– – плоско-квадратных комплексах **2** 62
селективность, кинетически контролируемая **2** 528–529
Стерические эффекты
и делокализация электронов **1** 384–385
и константы скорости реакций **2** 61, 68–69, 85–86
Стерическое отталкивание лигандов **2** 173–174
Стибин **1** 434
Строение атома
орбитали **1** 27–30
подуровни **1** 28–30
уровни (оболочки) **1** 27–30
Стронция карбонат, разложение **1** 100
Структурные карты **1** 88–89
Субвалентные соединения **1** 121
Сульфиды
моносульфиды *d*-металлов со структурой NiAs **1** 482–483; **2** 294
слоистые **2** 295–301
Сурьма **1** 586
ковалентный радиус **1** 117
оксиды **1** 602
пентаоксид, амфотерность **1** 247
пентафенил **2** 146
пентафторид **1** 259–260, 270, 590–591
стибин **1** 434
элементоорганические соединения **2** 143–147
Сухая камера **2** 109–110

Таблицы характеров точечных групп **1** 205–208; **2** 392–398
интерпретация **1** 208–210
Таллий
валентных электронов число **1** 44
металлоорганические соединения **2** 129
общая характеристика **1** 516–517
получение **1** 491
температура плавления **1** 492
Тальк **1** 570–571
Тантал
дисульфид **1** 483–484
– синтез и рост кристаллов **2** 295–296
– структура **2** 296–298
октаэдрические кластеры **1** 474
полиоксоанионы тантала(V) **1** 251
Твердые вещества
ионные
– основные структурные типы **1** 61–107
– термическая устойчивость **1** 99–101
применение метода МО **1** 170–186
простые, основные структурные типы **1** 67
структура и свойства **2** 260–305
электронная структура **1** 172
Твердые растворы
внедрения **1** 74, 75–76
замещения **1** 74–75
CrO в CuO **2** 275–276
Твердые электролиты **2** 271–274

Теллур
галогениды **1** 609–611
ковалентный радиус **1** 117
оксоанионы **1** 618
свойства **1** 609
степени окисления **1** 609–610
теллуриды **1** 619–620
Температура
Кюри **2** 282–283
Нееля **2** 283
стеклования **1** 569; **2** 292
Темплатный синтез **1** 350
Термохимические корреляции, учет ЭСПЛ **1** 366–368
Термохимические циклы для NaCl и NaF **1** 636–637
Термы спектроскопические **2** 8
корреляция **2** 17
молекулярные **2** 15
мультиплетность **2** 9
обозначения **2** 9, 15
переходы поля лигандов **2** 15
энергии **2** 11–12, 17
Тетрабромоборат-анион **1** 522
Тетрагалогенметаны, свойства **1** 555–556
Тетрагидроборат-ион **1** 426–427
Тетрагидрофуран **1** 271
Тетраметилдиарсин **2** 147
Тетрафениларсоний-ион **2** 146
Тетрафенилборат-ион **2** 123
Тетрафтороборат-анион **1** 521–522
Тетрафтороникелат(II) калия **2** 286
Тетрацианоэтилен **1** 255; **2** 186–187
Тетраэдрические комплексы
карбонильные **2** 167, 170
электронная структура **1** 368–370
Тетраэтилсвинец **2** 140–141
Тефлон **1** 566, 663–664
Технеций, образование при β-распаде Mo **1** 21
Тиометаллатные комплексы, синтез **1** 486
Тионила дигалогениды **1** 614
Тиосульфат-ион **1** 244, 616–617
Титан
диоксид, амфотерность **1** 247
ион Ti^{2+}, d^2-конфигурация **2** 10–11
карбид в пирометаллургии **1** 285
минералы **1** 455
монооксид **2** 263–264
– электропроводность **2** 276–277
оксид, плоскости кристаллографического сдвига **2** 267
электронная конфигурация **1** 44
Токсичность, токсичные соединения
бериллия **2** 118
висмута **2** 143
гидриды мышьяка и фосфора **1** 434
карбонил никеля **2** 171
монооксид углерода **1** 559
мышьяка **1** 604; **2** 143
оксид азота(IV) **1** 597
оксиды рутения и осмия **1** 459
радон **1** 666
ртути **1** 487; **2** 121–123
свинца **1** 491; **2** 140–141
синглетный кислород в смоге **1** 607
сурьмы **2** 143
цианистый водород **1** 561–562
Торий **1** 500, 505–506
Точечные группы симметрии **1** 192
молекул **1** 197–201
транс-Влияние **2** 59–60
Триалкиларсины, реакции с галогеналканами **2** 145–146
Тригонально-бипирамидальное строение
боргидрид-ион $[B_5H_5]^{2-}$ **1** 533
карбонильные соединения **2** 167, 169
кластерные соединения платины и олова **1** 495–496
комплекс платины(II) **2** 54–55
комплексы **1** 337–339
пентагалогениды элементов группы азота **1** 591
пентафенилмышьяк **2** 146
Тригонально-призматическое строение
германийорганические соединения **2** 142
дисульфиды d-металлов **1** 483
комплексы **1** 341
"одношапочное" **1** 341
– в комплексах иттербия **1** 502
сульфиды **2** 297
Трииодид-ион **1** 261
Тримезитилалюминий, строение **2** 124–125
Триметилалюминий, строение **2** 100
Триметиламин, основность по *Льюису* **1** 406
Триметиларсин **2** 102–103, 143
Трисилан, свойства **1** 429–430
Тритий **1** 17, 397
как радиоактивная метка **1** 397–398
период полураспада **1** 397
Трифторметансульфоновая кислота **1** 243, 638
Тулий **1** 500
Туннелирование в окислительно-восстановительных реакциях белков **2** 331

Углерод
активированный уголь **1** 554
валентный угол в CH_2 **1** 169
гибридизация атомных орбиталей **1** 130–132
как восстановитель в металлургии **1** 282–283
ковалентный радиус **1** 117
конфигурация основного состояния **1** 42
получение **1** 546
твердые растворы внедрения **1** 75–76
энтальпия связей **1** 119
Углерода диоксид
как кислота *Льюиса* **1** 255
точечная группа симметрии **1** 198
центр инверсии **1** 193
– – и правило запрета **1** 221
Углерода монооксид
как восстановитель **1** 558
как лиганд **1** 559; **2** 160–165, 179–180
молекулярные орбитали **1** 148–150
структура *Льюиса* **1** 110
точеная группа симметрии **1** 198
энтальпия связи **1** 146–147
Углерода субоксид **1** 557
Углеродные волокна **1** 554–555
Угольная кислота **1** 245
Узлы (волновых функций)
радиальные **1** 31–32
угловые **1** 32
Уксусная кислота
как растворитель **1** 237–239
получение (Монсанто-процесс) **2** 234–235
Уравнение
Борна–Майера **1** 95–97
Вант-Гоффа **2** 250
Драго–Вейленда **1** 269
Капустинского **1** 97–98
Маркуса **2** 81
Нернста **1** 296–297
Фуосса–Эйгена **2** 66
Шрёдингера **1** 26–27
– решение для гармонического осциллятора **1** 215
Уран
бромид, КЧ 7 **1** 505
деление ядра ^{235}U **1** 507
комплекс с КЧ 8 **1** 505–507
оксид **1** 501, 507
соединения с КЧ 9 **1** 506
уранил-ион, нитратный комплекс **1** 507
ураноцен **2** 160
Уровни энергии
водородоподобного атома **1** 27–28
колебательные **1** 215–216
многоэлектронного атома **1** 38–41
Уходящая группа
в реакциях замещения **2** 50
– – – октаэдрических комплексов **2** 66–67
– – комплексных соединений **1** 380

Фенол как кислота *Льюиса* **1** 266
Ферменты
железо-серные кластеры **1** 485
карбоангидраза **2** 322–324
кислотный катализ **2** 321–326
металлсодержащие **2** 308
нитрогеназа **1** 588; **2** 339–340
родственные коферменту B_{12} **2** 337
фосфатазы **2** 323
цинксодержащие **2** 321–326
цитохром Р-450 **2** 333–336
Ферми–Дирака распределение **1** 175
для собственных полупроводников **1** 182–183
Ферми уровень **1** 174–176
Ферредоксин **1** 485; **2** 329
Ферромагнетизм **2** 282–284
Ферромагнетики магнитотвердые и магнитомягкие **2** 282–284
Фиксация азота биологическая **1** 588; **2** 339–340
Флуоресценция **2** 31
Флюорит
константа *Маделунга* **1** 94
структура **1** 78, 80–81
Формальный заряд **1** 112–113
Формиат-ион, получение из монооксида углерода **1** 558
Фосген, получение **1** 557
Фосфазены **1** 604–605
Фосфин **1** 434
как лиганд **1** 481–482; **2** 170–172
– – и каталитическое гидрирование алкенов **2** 228–230
комплекс родия(I) как катализатор **2** 233
получение из белого фосфора **1** 602
Фосфор
белый **1** 585
ковалентный радиус **1** 117
красный **1** 585
одинарная связь Р–Р **1** 120
оксиды и оксоанионы **1** 602–604

оксоанионы, диаграмма *Латимера* 1 319
пентагалогениды 1 591
пентахлорид
– модель ОЭПВО 1 123
– точечная группа симметрии 1 198
получение восстановлением углеродом 1 584
прочность связей 1 152
связи с As и Sb 2 147
соединения с азотом 1 604–605
черный 1 585
энтальпия связей 1 119
Фосфоресценция 2 31
спектры рубина 2 32
Фосфорная кислота 1 236, 243, 602
Фотоизомеризация 2 89
Фотолиз карбонилов 2 172
Фотопроводимость 1 609
Фотосинтез 2 340–344
Фотосистема I 2 340
Фотосистема II 2 340–344
Фотохимические реакции 2 87–90
активация карбонилов металлов 2 197
быстрые 2 86–87
в химическом смоге 1 597, 607
задержанные 2 87
и переходы в системах со связью металл–металл 2 89–91
квантовый выход 2 87
окислительно-восстановительные 2 88–89
фотосинтез 2 340–344
Фотоэлектронная спектроскопия 1 138–140
и определение энергии МО 1 376–377
изучение состава металлической поверхности 2 244
ультрафиолетовая 1 138–140
Фотоэлектронные спектры
аммиака 1 158
диазота 1 140
колебательная структура 1 140
ICl 1 641
$[Mo(CO)_6]$ 1 376
Фотоэлектроны 1 138
Франка–Кондона принцип 2 30, 79
Фталоцианин 1 574–575
Фтор
бифторид-ион 1 409
ковалентный радиус 1 117
получение 1 291, 631
соединения 1 637–638
сродство к электрону 1 629
фториды
– алюминия и галлия 1 492
– ксенона 1 667–670
– степени окисления металлов 1 457
энергия диссоциации 1 634
– ионизации 1 50
энтальпия связей 1 119
Фторсульфат (протонированный) как кислота *Брёнстеда* 1 259
Фторсульфоновая кислота 1 242
Фторуглероды 1 663–664
Фуллерены 1 549–550
икосаэдрическая группа симметрии 1 199–200
комплексы с металлами 1 550–551

Халькогены 1 606–624
"мягкость" 2 294
Хелаты 1 348–349
изомеризация лигандов 2 74–75
Хемосорбция 2 245–248
Химический потенциал 1 175
Химического осаждения из газовой фазы метод 2 289–290
Химического транспорта через газовую фазу метод 2 295–296
Хиральность
и изомерия 1 350–352
и оптическая изомерия 1 353–356
Хиральные молекулы 1 203–204
Хлор
диаграмма *Латимера* 1 311
ковалентный радиус 1 117
перхлорат-ион 1 651–652, 662–663
получение 1 631–632
хлорат-ион, структура *Льюиса* 1 110
хлорит-ион 1 660–661
энтальпия связей 1 119
Хлорофилл 2 342–344
строение реакционного центра 2 343–344
Хлорфторуглероды 1 663–664
Хризотил 1 570
Хром
в α-Al_2O_3 1 493
минералы 1 455
полиоксометаллаты 1 465–466
порфириновый комплекс 2 319
рубин, ионы хрома(III) 2 32
спектр поглощения $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$ 2 23

Цезий
бромид, энтальпия решетки 1 96
самопроизвольная реакция с кислородом 1 443

хлорид
– координационные числа 1 87
– структура 1 78–79
Цейзе соль 2 158, 186
Цементит 1 565
Центры окраски 2 265
Цеолиты 1 571–575
как катализаторы 2 241–242, 252–254
Церий
выделение из смеси лантанидов 1 500
гидриды 1 414
ион Ce^{4+} 1 501
Циклическая вольтамперометрия 1 301–304
Циклобутадиен как лиганд 2 191
Циклооктадиен как лиганд 2 188
Циклопентадиенид-ион, синтез 2 116
Циклопентадиенильные соединения 2 121, 156, 191–192
Цинк
биологическая роль 2 322
в ферментах 2 322–324
интерметаллические соединения 1 76
как восстановитель 1 596
оксид
– восстановление 1 285–286
– полупроводник n-типа 1 185
– структура 1 81
получение 1 487
превращение в галлий 1 21
сплав с медью (латунь) 1 75
сульфид
– вюртцит 2 294
– сфалерит 2 294
цинковая обманка, структура 1 80
Цинтля ионы 1 620–621
Цирконий
гидрид, структура 1 413–414
комплексы как катализаторы 2 238
оксид, примесь кальция в кристаллах 2 265
октаэдрические кластеры 1 474
Цисплатин 2 344
Цитохромы
Р-450 2 333–336
роль в цепях переноса электронов 2 329–332

Частота оборотов реакции 2 218
в реакциях углеводородов на цеолитах 2 252–253
Число(а)
акцепторное растворителя 1 273
волновые 1 215
– валентных колебаний CO и структура 2 162, 167–170
– – – VO 1 463
– групповые 1 217
донорное растворителя 1 273
координационное, *см.* Координационное число
массовое 1 17
"нуклонное" 1 17

***Ш**еврёля* фазы 2 301–302
Шленка аппаратура 2 109–111
Шленка равновесие 2 119
Шпинели 2 279–281
обращенные 1 84; 2 280
структура 1 84
фактор заселенности 2 280

Щелочноземельные металлы
металлоорганические соединения 2 117–120
оксиды 1 618
Щелочные металлы
гидриды 1 411–413
интеркалаты с халькогенидами 2 298–301
металлоорганические соединения 2 114–116
оксиды 1 447, 451, 618
растворы в аммиаке, эфирах и алкиламинах 1 451–453

Эйгена–Уилкинса механизм 2 64–65
Эйнштейний 1 509
Экранирования постоянная 1 38
Электриды 1 453
Электрического дипольного момента оператор 2 27
Электроинтеркалация 2 299–301
Электрокатализ 2 254–256
Электролиз 1 282
Электромагнитные взаимодействия 1 16
Электронвольт 1 49
Электронная конфигурация
атома 1 37
и магнитный момент 1 365–366
иона H_3^+ 1 157–158
металлоценов 2 196
основного состояния 1 37, 42–43
Электронная плотность 1 85–86
Электронное строение
влияние на замещение CO 2 174–176
и связь 1 357–389

Электронные оболочки атомов **1** 28–30
Электронные спектры
атомов **2** 7–14
дисилаэтенов **2** 138–139
комплексов **2** 14–45
поглощения
– рубина **2** 32
– $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$ **2** 23
Электронный парамагнитный резонанс **2** 36–40
сверхтонкая структура **2** 38
сверхтонкого расщепления константа **2** 38
g-фактор **2** 37–38
Электроотрицательность **1** 55–57
бора и азота, свойства боразина **1** 526–527
и структура *Льюиса* **1** 109
и энтальпия связи **1** 121–122
кислорода и азота **1** 581–582
оптическая **2** 24
по *Малликену* **1** 55–56
по *Оллреду–Рохову* **1** 57
по *Полингу* **1** 55–56, 122
– – атома водорода **1** 401
– – изменение по периодической системе **1** 56
тетрагидридоборат-ион **1** 426
Электропроводность
графита **1** 546, 548
изменение от мышьяка к висмуту **1** 580–582
металлоподобных гидридов **1** 413–414
монооксидов 3*d*-металлов **2** 276–277
оксида титана **1** 470
оксидов с высоким содержанием металла **1** 451
полииодидов твердых **1** 646
температурная зависимость **1** 176
Электрофильная атака на атом O группы CO **2** 179–180
Электрофильное замещение в реакциях боранов **1** 540
Электрохимический ряд **1** 294–295
Элементарная ячейка **1** 62
Элементарные частицы **1** 17
Элементы *d*-блока **1** 43–44
гидриды **1** 413–415
диаграмма *Фроста* для 3*d*-металлов **1** 456
как металлы **1** 453–486
карбиды **1** 565
комплексы **1** 330–389; **2** 50–90
– гидридокомплексы **1** 402
металлоорганические соединения **2** 152–211
оксиды как полупроводники **1** 185
связи металл–металл **1** 443
стандартные потенциалы **2** 378–388
устойчивость связи элемент–элемент **1** 472
Элементы *f*-блока
актиниды, стандартные потенциалы **2** 390–391
гидриды **1** 414–415
как металлы **1** 499–509
комплексы
– спектры **2** 33–34
– строение **1** 341–343
лантаниды, стандартные потенциалы **2** 389
металлоорганические соединения **2** 152–160
Элементы *p*-блока
безлигандные кластеры **1** 444
группы бора и углерода **1** 515–579
металлы **1** 489–499
оксиды **1** 611–618
соединения с водородом
– – – устойчивость **1** 416–417
– – – химические свойства **1** 419–426
стандартные потенциалы **2** 372–377
циклические и кластерные соединения **1** 620–624
элементоорганические соединения **2** 120–148
– – номенклатура **2** 98–99
энтальпия связей **1** 119–120
Элементы *s*-блока
гидриды
– структуры **1** 411–413
– устойчивость **1** 416–417
как металлы **1** 444–453
металлоорганические соединения **2** 114–120
растворимость соединений **1** 102–104
стандартные потенциалы **2** 371
Элементы группы азота (15/V) **1** 580–627
образование кислот *Льюиса* **1** 259–260
пентагалогениды **1** 590–591
электроноизбыточные соединения **2** 102, 143
элементоорганические соединения **2** 102, 143–148
Элементы группы бора (13/III) **1** 518–545
кислоты *Льюиса* **1** 256–257
металлоорганические соединения **2** 102, 123–129

свойства **1** 517
электронодефицитные соединения **1** 421; **2** 102, 122
– – гидриды **1** 421–429
энергии ионизации **1** 53
Элементы группы кислорода (16/VI) **1** 606–627
кислоты *Льюиса* **1** 259–260
свойства **1** 606–609
Элементы группы углерода (14/IV) **1** 545–579
кислоты *Льюиса* **1** 258–259
металлоорганические соединения **2** 102, 130–143
свойства **1** 517
“электроноточные” соединения **1** 405, 429; **2** 102
Элементы группы цинка **1** 487–489
координационная химия **1** 489
металлоорганические соединения **2** 101–102, 120–122
окислительно-восстановительные реакции **1** 487–488
Элементы химические
классификация **1** 22–25
литофильные **1** 267
переходные **1** 25
происхождение **1** 17–21
распространенность
– групп бора и углерода **1** 515–517
– и атомный номер **1** 18
– и нахождение в живых системах **2** 307
– и энергия связи ядра **1** 20, 445
халькофильные **1** 267
электронные свойства **2** 366–369
электроотрицательные **1** 55
соединения с углеродом **1** 555–562
электроположительные **1** 55
Элиминирование *β*-водорода **2** 112–113, 127, 182–183
каталитическое **2** 235–236
Энантиомеры **1** 203
пара энантиомеров **1** 353
разделение **1** 355–356
Энергия
активации
– диффузии **2** 270–271
– окислительно-восстановительных реакций **2** 78–83
внешнесферной реорганизации **2** 79
внутрисферной перестройки **2** 79
Гиббса (свободная), *см.* Свободная энергия *Гиббса*
ионизации **1** 49–52
– атома водорода **1** 49, 399
– общие закономерности **1** 52
нулевая гармонического осциллятора **1** 215
резонансного гибрида **1** 111–112
связи ядра и распространенность элементов **1** 20
спаривания **1** 361
Энтальпия
активации окислительного присоединения **2** 85
гидратации
– иона кадмия **1** 488
– лантанидов **1** 501
– элементов *d*-блока **1** 366–367
диссоциации связей **1** 118
– – в карбонильных соединениях марганца **2** 182
– – в металлоподобных гидридах и M–M-связи **1** 413
– – водородной **1** 409
– – дигалогенов **1** 634
– – и электроотрицательность **1** 121–122
– – молекулы водорода **1** 400
– – средняя **1** 118
ионизации **1** 49
испарения металлов **1** 441–442
образования комплексов **1** 269–274
– – метильные производные элементов *p*-блока **2** 103
– – металлоорганические соединения **2** 103–104
присоединения электрона **1** 53
растворения галогенидов **1** 103
решетки **1** 90–95
– и вандерваальсово взаимодействие **1** 94
– и ионные радиусы **1** 447–448
– и растворимость **1** 102–104
– и свойства кристаллов **1** 99–104
– ионных соединений **1** 96
– сульфидов *d*-металлов **1** 482
– фторидов **1** 629
– шпинелей **2** 279
– электростатическая составляющая **1** 92–94
сгорания водорода (удельная) **1** 401
сублимации
– галогенидов металлов группы 13/III **1** 492
– металлов 12-й группы **1** 487–488
– электроположительных металлов **1** 452
Энтропия
кристалла и дефекты **2** 261–262
реакции и хелатный эффект **1** 383–384

Этилендиаминтетраацетат-ион **1** 449
Этилендиаминтетрауксусная кислота **1** 348
Эффект(ы)
изотопный кинетический **1** 397–398; **2** 112
– – вторичный **1** 398
– – первичный **1** 398
инертной пары, *см.* Инертной пары эффект
Мейснера **2** 286
парниковый **1** 559
темплатный **1** 350
тяжелого атома **2** 27
хелатный **1** 383–384
Яна–Теллера **1** 371–372
– галогенидные комплексы меди **1** 469
– динамический **1** 372
Эффективная масса **1** 215

Ядерного магнитного резонанса спектроскопия **2** 356–360
гетероядерное спин-спиновое взаимодействие **2** 358
дезэкранирование **2** 357
изучение перегруппировок в нежестких комплексах **2** 198–199
интенсивность сигналов **2** 359–360
карбонильные лиганды в спектрах **2** 167
определение атомов H в соединениях **1** 398
спектр $^{11}B\ [B_{11}H_{14}]^-$ **1** 540
спектр ^1H комплекса рутения **2** 200
спектры первого порядка **2** 358
спектры ^1H, влияние ионов европия **1** 503
твердотельная **2** 360
химический сдвиг **2** 357
экранирование **2** 357
Ядерный синтез
легких элементов **1** 17–20
тяжелых элементов **1** 21
Ядро(а) атомное(ые)
"горение" ядерное **1** 19
деление тяжелых ядер **1** 507–508
слияние **1** 18
устойчивые **1** 516
эффективный заряд **1** 38–41
– – и первая энергия ионизации **1** 49–51

Оглавление

Часть III. Современные проблемы неорганической химии

Глава 13. Электронные спектры комплексных соединений ... 6
Электронные спектры атомов ... 7
13.1. Спектроскопические термы ... 7
13.2. Термы d^2-конфигурации ... 10
Электронные спектры комплексов ... 14
13.3. Переходы поля лигандов ... 15
13.4. Полосы переноса заряда ... 22
13.5. Правила отбора и интенсивность ... 26
13.6. Люминесценция ... 31
13.7. Спектры комплексов f-элементов ... 33
13.8. Круговой дихроизм ... 34
13.9. Электронный парамагнитный резонанс ... 36
Строение и спектры соединений, содержащих связи M–M ... 40
13.10. Фрагмент ML_5 ... 40
13.11. Биядерные комплексы ... 42
Рекомендуемая литература ... 45
Упражнения ... 46
Задания ... 47

Глава 14. Механизмы реакций комплексных соединений d-металлов ... 50
Реакции замещения лигандов ... 50
14.1. Реакционная способность: примеры и некоторые закономерности ... 51
14.2. Классификация механизмов ... 52
Замещение в квадратных комплексах ... 56
14.3. Нуклеофильность входящей группы ... 57
14.4. Строение активированного комплекса ... 59
14.5. Механизм k_1 ... 63
Замещение в октаэдрических комплексах ... 64
14.6. Закон скоростей и его интерпретация ... 64
14.7. Активация октаэдрических комплексов ... 66
14.8. Стереохимия ... 71
14.9. Щелочной гидролиз ... 73
14.10. Реакции изомеризации ... 74
14.11. Более сложные механизмы реакций: миграция алкильной группы и внедрение CO ... 76
Окислительно-восстановительные реакции ... 76
14.12. Классификация окислительно-восстановительных реакций ... 77
14.13. Теория окислительно-восстановительных реакций ... 78
14.14. Окислительное присоединение ... 85
Фотохимические реакции ... 87
14.15. Быстрые и задержанные реакции ... 87
14.16. Реакции, обусловленные d–d-переходами или переносом заряда ... 88
14.17. Переходы в системах со связью металл–металл ... 89
Рекомендуемая литература ... 91
Упражнения ... 91
Задания ... 93

Глава 15. Металлоорганические соединения элементов главных групп .. 97
Классификация, номенклатура и структура ... 98
15.1. Номенклатура ... 98
15.2. Сопоставление с водородными соединениями ... 99
15.3. Структура и связь ... 100
15.4. Устойчивость ... 103
15.5. Получение ... 104
15.6. Химические свойства ... 107
Ионные и электронодефицитные соединения 1, 2 и 12-й групп ... 114
15.7. Щелочные металлы ... 114
15.8. Щелочноземельные металлы ... 117
15.9. Группа цинка ... 120
Электронодефицитные соединения группы бора ... 122
15.10. Борорганические соединения ... 123
15.11. Алюминийорганические соединения ... 124
15.12. Металлоорганические соединения галлия, индия и таллия ... 128
Соединения группы углерода ... 129
15.13. Кремнийорганические соединения ... 130
15.14. Металлоорганические соединения германия, олова и свинца ... 140
Электроноизбыточные соединения группы азота ... 143
15.15. Металлоорганические соединения мышьяка, сурьмы и висмута ... 143
15.16. Цепочечные соединения и соединения с кратной связью ... 147
Рекомендуемая литература ... 148
Упражнения ... 148
Задания ... 150

Глава 16. Металлоорганические соединения элементов *d*- и *f*-блоков ... 152
Связь ... 155
16.1. Подсчет числа валентных электронов ... 155
16.2. Степень окисления и формальный заряд лигандов ... 159
Карбонильные комплексы металлов *d*-блока ... 160
16.3. Оксид углерода как лиганд ... 161
16.4. Синтез карбонилов ... 165
16.5. Структура ... 167
16.6. Свойства и реакции ... 171
Другие металлоорганические соединения ... 181
16.7. Водород и цепочечные углеводородные лиганды ... 181
16.8. Циклические полиеновые комплексы ... 190
16.9. Реакционная способность металлоорганических соединений начала *d*-блока и *f*-блока ... 200
Связь металл–металл и металлические кластеры ... 202
16.10. Структура ... 202
16.11. Получение ... 206
16.12. Реакции ... 208
Рекомендуемая литература ... 211
Упражнения ... 212
Задания ... 214

Глава 17. Катализ ... 216
Общие принципы ... 217
17.1. Описание катализаторов ... 218
17.2. Свойства катализаторов ... 221
Гомогенный катализ ... 222
17.3. Основные стадии каталитических циклов ... 223
17.4. Примеры каталитических циклов ... 227
Гетерогенный катализ ... 239
17.5. Природа гетерогенного катализа ... 239
17.6. Стадии катализа ... 245
17.7. Примеры ... 248
Рекомендуемая литература ... 256
Гомогенный катализ ... 256
Гетерогенный катализ ... 257
Упражнения ... 257
Задания ... 259

Глава 18. Структура и свойства твердых тел ... 260
Общие принципы ... 260
18.1. Дефекты ... 261
18.2. Нестехиометрические соединения ... 268
18.3. Диффузия атомов и ионов ... 269
Основные структурные типы оксидов и фторидов ... 274
18.4. Монооксиды 3*d*-металлов ... 274
18.5. Высшие оксиды ... 277
18.6. Стекла ... 290
Основные структурные типы сульфидов и родственных соединений ... 294
18.7. Слоистые соединения MS_2 и интеркалация ... 295
18.8. Фазы Шеврёля ... 301
Рекомендуемая литература ... 302
Упражнения ... 303
Задания ... 304

Глава 19. Бионеорганическая химия ... 306
Химические элементы в живой природе ... 307
19.1. Биологическая роль ионов металлов ... 307
19.2. Биохимия кальция ... 311
19.3. Перенос и хранение кислорода ... 312
Ферменты, действующие по механизму кислотного катализа ... 321
19.4. Карбоангидраза ... 322
19.5. Карбоксипептидазы ... 324
Окислительно-восстановительный катализ ... 326
19.6. Железо-серные белки и негемовые ионы железа ... 327
19.7. Цитохромы и их роль в цепи переноса электронов ... 329
19.8. Ферменты ряда цитохрома Р-450 ... 333
19.9. Кофермент B_{12} ... 336
19.10. Фиксация азота ... 339
19.11. Фотосинтез ... 340
Металлы в медицине ... 344
Рекомендуемая литература ... 344
Упражнения ... 345
Задания ... 347

Дополнительная информация 1. Номенклатура ... 349
Химические формулы ... 349
1. Простые ионные соединения ... 349
2. Последовательность атомов в многоатомных ионах и молекулах ... 349
3. Координационные соединения ... 350
Названия химических соединений ... 350
4. Гомоатомные частицы ... 350
5. Гетероатомные частицы ... 351
Дополнительная информация 2. Ядерный магнитный резонанс ... 356
Регистрация спектра ... 356
Химический сдвиг ... 357
Спин-спиновое взаимодействие ... 358
Интенсивности ... 359
ЯМР твердофазных объектов ... 360
Дополнительная информация 3. Теория групп ... 361
Приложение 1. Электронные свойства атомов ... 366
Приложение 2. Стандартные потенциалы ... 370
Приложение 3. Таблицы характеров ... 392
Приложение 4. Симметризованные орбитали ... 399
Приложение 5. Диаграммы Танабе–Сугано ... 405
Ответы ... 408
Благодарности правообладателям за предоставление рисунков ... 438
Формульный указатель ... 439
Предметный указатель ... 453

Серия: Лучший зарубежный учебник

Учебное издание

Шрайвер Дувард, Эткинс Питер

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В двух томах

Том 2

Зав. редакцией канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*
Ведущий редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*
Художник *П. Инфантэ*
Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Оригинал-макет подготовлен *В. Н. Титаренко* в пакете TEX

Подписано к печати 10.08.04. Формат 70x100 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Гарнитура Computer Modern. Объем 15,25 бум. л. Усл. печ. л. 39,65.
Уч.-изд. л. 33,57. Изд. № 3/9890. Тираж 2500 экз. Заказ 8386.

Издательство «МИР»
Министерства культуры и средств массовых коммуникаций РФ
107996, ГСП-6, Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Диапозитивы изготовлены в издательстве «Мир»

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ГУП «Брянское областное полиграфическое объединение»
241019, г. Брянск, пр-т Ст. Димитрова, 40

Перевод единиц

При 298,15 К RT = 2,4790 кДж/моль, RT/F = 25,693 мВ
1 атм = 101,325 кПа = 760 торр (точно) или 760 мм рт. ст.

1 бар = 10^5 Па
1 эВ = $1{,}60218 \cdot 10^{-19}$ Дж = 96,485 кДж/моль = 8065,5 $см^{-1}$
1 $см^{-1}$ = $1{,}986 \cdot 10^{-23}$ Дж = 11,96 Дж/моль = 0,1240 мэВ
1 кал = 4,184 Дж (точно)
1 Д (дебай) = $3{,}33564 \cdot 10^{-30}$ Кл·м
1 Тл = 10^4 Гс
1 Å (ангстрем) = 100 пм
1 М = 1 моль/л

Физические постоянные

Физическая постоянная	Символ	Значение
Скорость света в вакууме	c	$2{,}997925 \cdot 10^{8}$ м/с
Заряд электрона	e	$1{,}602177 \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Фарадея	$F = eN_A$	$9{,}6485 \cdot 10^{4}$ Кл/моль
Постоянная Больцмана	k	$1{,}38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Универсальная газовая постоянная	$R = kN_A$	8,31451 Дж/(К·моль)
Постоянная Планка	h	$6{,}62608 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
	$\hbar = h/2\pi$	$1{,}05457 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Авогадро	N_A	$6{,}02214 \cdot 10^{23}$ $моль^{-1}$
Атомная единица массы	а. е. м.	$1{,}66054 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя электрона	m_e	$9{,}10939 \cdot 10^{-31}$ кг
Диэлектрическая проницаемость вакуума	ε_0	$8{,}85419 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Магнетон Бора	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9{,}27402 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл
Радиус Бора	$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2 / m_e e^2$	$5{,}29177 \cdot 10^{-11}$ м
Постоянная Ридберга	$R_\infty = m_e e^4 / 8h^3 c\varepsilon_0^2$	$1{,}09737 \cdot 10^{5}$ $см^{-1}$

Префиксы (в скобках приведено английское сокращение)

ф (f)	п (p)	н (n)	мк (μ)	м (m)	с (c)	д (d)	к (k)	М (M)	Г (G)
фемто	пико	нано	микро	милли	санти	деци	кило	мега	гига
10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^{3}	10^{6}	10^{9}

ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Современная неорганическая химия изучает строение соединений, устанавливает связь строения со свойствами и реакционной способностью, исследует кинетику и механизм неорганических реакций, пути каталитического ускорения и замедления реакций, рвзрабатыввет методы синтеза и глубокой очистки веществ.

2

Д. Шрайвер, П. Эткинс

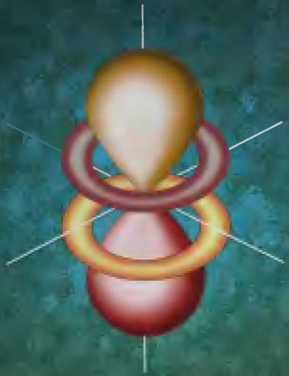
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

Д. Шрайвер, П. Эткинс

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

2



Издательство «МИР»